

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-504577

(P2002-504577A)

(43) 公表日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 0 8 F 32/00

C 0 8 F 32/00

2 H 0 2 5

36/00

36/00

4 J 1 0 0

G 0 3 F 7/038

G 0 3 F 7/038

7/075

7/075

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 87 頁)

(21) 出願番号 特願2000-532461(P2000-532461)

(86) (22) 出願日 平成11年2月19日 (1999.2.19)

(85) 翻訳文提出日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 3 7 7 1

(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 2 5 1 0

(87) 国際公開日 平成11年8月26日 (1999.8.26)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 7 5 , 5 5 8

(32) 優先日 平成10年2月23日 (1998.2.23)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニ  
ー

アメリカ合衆国 ノース・カロライナ  
28217-4548 シャーロット、ウエスト・  
ティヴォラ・ロード 2730、コリシュー  
ム・センター 4

(71) 出願人 インターナショナル・ビジネス・マシー  
ンズ・コーポレーション  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10504  
アーモンク、ニュー・オーチャード・ロ  
ード (番地なし)

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質多環式ポリマー

(57) 【要約】

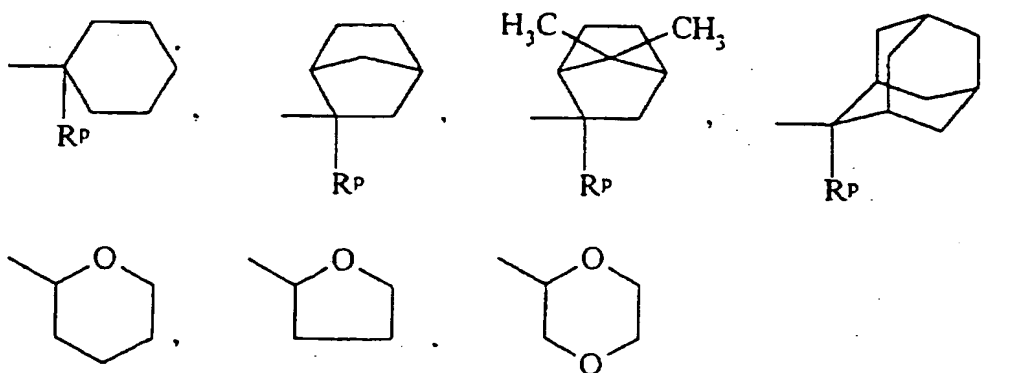
本発明は環式ポリマーおよび光リソグラフ用途にそれを使用することに関する。この環式ポリマーは酸不安定性ペンダント官能基と保護ヒドロキシル基を含む官能基とを含有する。このポリマーはペンダントヒドロキシル基を脱保護しそして脱保護されたヒドロキシル基を含有する基を共反応試剤と反応させることによって後改質させる。この後官能化されたポリマーは化学増幅型ホトレジスト組成物への利用を見出した。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸不安定性ペンダント官能基および保護ヒドロキシル部分を含む保護官能基を含有する環式主鎖を含むポリマー。

【請求項 2】 該酸不安定性ペンダント官能基が  $\text{Dc p m}$ 、 $\text{Dm c p}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^{\text{p}})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^{\text{p}})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  および下記環式基：

【化 1】

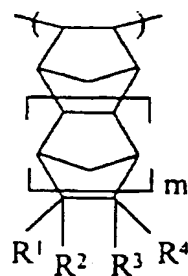


またはその混合物から選ばれる酸不安定性基を含有するエステル部分で末端停止されており、 $\text{R}^{\text{p}}$ は水素および線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ ) アルキル基であり、そして該保護官能基はシリル保護ヒドロキシル部分を含有する請求項 1 のポリマー。

【請求項 3】 該保護された官能基が式  $-(\text{CH}_2)_n\text{OG}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OG}'$  および  $-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6 \sim \text{C}_{14})\text{アリール}-\text{OG}$  の基によって表され、ここで  $n$  は 0 ～ 10 の整数でありそして  $\text{G}$  は式  $-\text{Si}(\text{R}^{15})_3$  の保護基であり、 $\text{R}^{15}$  は独立に線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ) アルキル、( $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ ) アリールおよび置換 ( $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ ) アリールを表し、該置換基は線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ ) アルキル基から選ばれそして  $\text{G}'$  は  $\text{G}$  または  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  を表す、請求項 2 のポリマー。

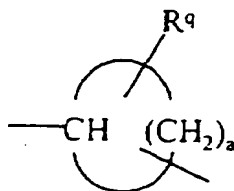
【請求項 4】 該繰返し単位の一部が酸不安定性のペンダント基を含有しそして該繰返し単位の他の部分が保護されたペンダント官能基を含有し、該酸不安定性含有繰返し単位が下記構造：

## 【化2】



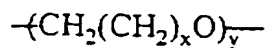
ここで、 $m$ は0～10の整数であり、 $R^1 \sim R^4$ は独立に基—(A)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>\*</sup>、—(A)<sub>n</sub>—C(O)OR、—(A)<sub>n</sub>—OR、—(A)<sub>n</sub>—OC(O)R、—(A)<sub>n</sub>—C(O)R、—(A)<sub>n</sub>—OC(O)OR、—(A)<sub>n</sub>—OCH<sub>2</sub>C(O)OR<sup>\*</sup>、—(A)<sub>n</sub>—C(O)O—A'—OCH<sub>2</sub>C(O)OR<sup>\*</sup>、—(A)<sub>n</sub>—OC(O)—A'—C(O)OR<sup>\*</sup>、—(A)<sub>n</sub>—C(R)<sub>2</sub>CH(R)(C(O)OR<sup>\*\*</sup>)および—(A)<sub>n</sub>—C(R)<sub>2</sub>CH(C(O)OR<sup>\*\*</sup>)<sub>2</sub>よりなる群から選ばれる置換基を表し、ただし $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは酸不安定性基を含む $R^*$ から選ばれ、AおよびA'は独立に、線状および分岐状(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)アルキレンから選ばれる二価の炭化水素基、下記式

## 【化3】



ここで、 $a$ は2～7の整数であり、 $R^9$ は存在するとき、線状もしくは分岐状(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)アルキル基である、  
の置換および未置換(C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>)環式基から選ばれる二価の環式炭化水素基、下記式

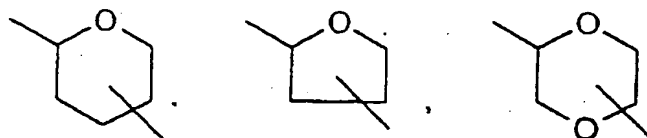
## 【化4】



ここで、 $x$ は1～5の整数であり、そして $y$ は2～50の整数である、但しこのポリエーテルスペーサー部分の末端酸素原子は隣接する基の末端酸素原子に直接結合して過酸化物結合を形成することはないものとする、

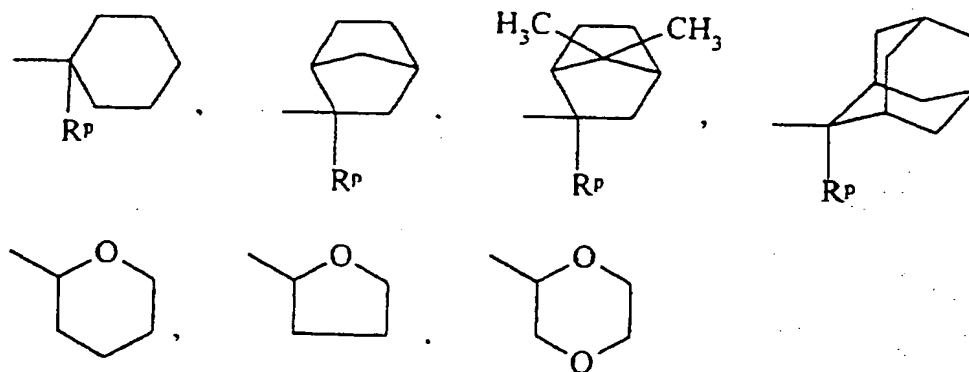
の(C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>)アルキレンエーテルおよびポリエーテルから選ばれる二価の酸素含有基および下記構造式：

【化5】



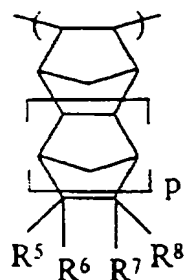
の二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選ばれる二価のブリッジあるいはスペーサー基を表し、そして $R^*$ はDc p m、Dm c p、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ および環式基：

【化6】



ここで、 $R^p$ は線状もしくは分岐状(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキル基を表す、およびそれらの混合物から選ばれる酸不安定性基であり、そして該保護官能基含有繰返し単位は下記構造式：

【化7】

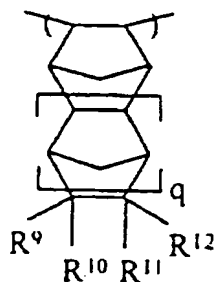


ここで、 $p$ は0～5の整数であり、 $R^5 \sim R^8$ は、独立に、水素、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキル、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ を表し、ここで $R$ は線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基であり、但し  $R^5 \sim R^8$ の少なくとも1つは $-(CH_2)_n OG$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OG$ および $-(CH_2)_n -(C_6 \sim C_{14})$ アリール- $OG'$ により表される保護官能基から選ばれ、 $a$ は0～10の整数であり、そして $G$ は基- $Si(R^{15})_3$ から選ばれる保護基であり、 $R^{15}$ は独立に、線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、置換 ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリールを表し、ここでこの置換基は線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_5$ ) アルキル基から選ばれそして $G'$ は $G$ もしくは $-C(O)CH_3$ を表す、

によって表される環式繰返し単位を含有するポリマー。

【請求項5】 下記構造式：

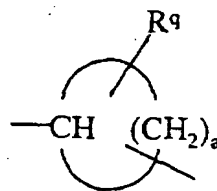
【化8】



ここで、 $q$ は0～5の整数であり、 $R^9 \sim R^{12}$ は独立に水素、線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、もしくは $-(A)_n -C(O)OR''$ 、 $-(A)_n -OR''$ 、 $-(A)_n -OC(O)R''$ 、 $-(A)_n -OC(O)OR''$ 、

$-(A)_n-C(O)R''$ 、 $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$  および  $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')$  から選ばれる置換基を表し、 $R^9$ と $R^{12}$ はそれらが結合している環員炭素原子と一緒に環式無水物基を表すことができ、 $A$ および $A'$ は独立に、線状および分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキレンから選ばれる二価の炭化水素基、下記式

【化9】



ここで、 $a$ は2～7の整数であり、 $R^9$ は存在するとき、線状もしくは分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル基である、

の置換および未置換( $C_3 \sim C_8$ )環式基から選ばれる二価の環式炭化水素基、下記式

【化10】

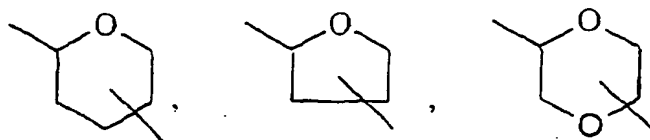


ここで、 $x$ は1～5の整数であり、そして $y$ は2～50の整数である、但しこのポリエーテルスペーサー部分の末端酸素原子は隣接する基の末端酸素原子に直接結合して過酸化結合を形成することはないものとする、

の( $C_2 \sim C_{10}$ )アルキレンエーテルおよびポリエーテルから選ばれる二価の酸

素含有基および下記構造式：

【化11】



の二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選ばれる二価のブリッジあるいはスペーサー基を表し、 $R''$  は独立に、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルコキシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ( $C_4 \sim C_{10}$ ) 脂環式部分、環式エーテル、環式ケトンおよび環式エステルを表す、

によって表される繰返し単位をさらに含有する請求項4のポリマー。

【請求項6】 a) 酸不安定性ペンダント官能基を含有する環式繰返し単位と保護ヒドロキシル部分を含むペンダント官能基を含有する環式繰返し単位からなるベースポリマーを準備し、

b) 保護ヒドロキシル部分を脱保護して遊離ヒドロキシル基を含有する官能基を与え、

c) 遊離ヒドロキシル基を共反応性部分と反応させて後官能化ポリマー生成物を与える、

工程からなる、環式繰返し単位を含有するポリマーを後官能化する方法。

【請求項7】 保護ヒドロキシル部分がシリルエーテル、シリルエステル、アセテートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項6の方法。

【請求項8】 該保護されたヒドロキシル部分を含む官能基が式  $-(CH_2)_nOG$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OG$  および  $-(CH_2)_n-(C_6 \sim C_{14})$  アリール- $OG'$  の基によって表され、ここで  $n$  は0～10の整数でありそして  $G$  は式  $-Si(R^{15})_3$  の保護基であり、 $R^{15}$  は独立に線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリールおよび置換 ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリールを表し、該置換基は線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_5$ ) アルキル基から選ばれそして  $G'$  は  $G$  または  $-C(O)CH_3$  を表す、請求項7の方法。

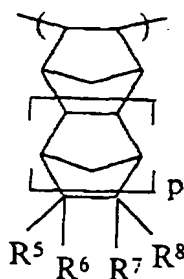
【請求項 9】 脱保護されたヒドロキシル基がアルコール、カルボン酸およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 6 の方法。

【請求項 10】 脱保護基がアルコールでありそして該ポリマーが無水コハク酸、式  $R^{16}-NCO$  のイソシアネート、式  $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$  のスルホネートエステルおよび式  $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$  の共反応性部分よりなる群から選ばれる共反応性部分と共反応されており、 $R^{16}$  は独立に、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基、( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、( $C_7 \sim C_{24}$ ) アラルキルもしくは式  $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$  で表されるシリル基を表し、 $R^{19}$  は独立に、線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基、( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、( $C_7 \sim C_{24}$ ) アラルキルを表しそして  $n$  は 0 ~ 10 の整数である、請求項 9 の方法。

【請求項 11】 脱保護基がカルボン酸でありそして該ポリマーが線状および分岐状アセタール、環式アセタール、オルソカーボネート、ビニルエーテルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれる共反応性部分と共反応されている請求項 9 の方法。

【請求項 12】 下記式

【化 12】



ここで、 $p$  は 0 ~ 5 の整数であり、 $R^5 \sim R^8$  は、独立に、水素、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキル、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR$  を表し、ここで  $R$  は線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基であり、但し  $R^5 \sim R^8$  の少なくとも 1 つは  $-(CH_2)_n OH$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OH$  および  $-(CH_2)_n -(C_6 \sim C_{14})$  アリール- $OH$  により表される脱保護官能基か



ら独立に選ばれ、 $a$ は0～10の整数である、

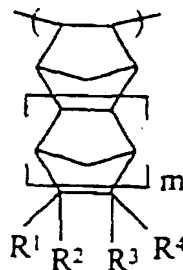
の繰返し単位を含有するポリマーを、該脱保護官能基と共反応性の基と反応せしめることからなる後官能化環式ポリマーの製造法。

【請求項13】 該脱保護官能基が $-(CH_2)_nOH$ 、 $-C(CH_2)_n-$  ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール $-OH$ およびそれらの混合物よりなる群から選ばれそして該共反応性基が無水コハク酸、式 $R^{16}-NCO$ のイソシアネート、式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ のスルホネートエステルおよび式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ の共反応性部分よりなる群から選ばれる共反応性部分と共反応されており、 $R^{16}$ は独立に、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基、( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、( $C_7 \sim C_{24}$ ) アラルキルもしくは式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ で表されるシリル基を表し、 $R^{19}$ は独立に、線状もしくは分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル基、( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、( $C_7 \sim C_{24}$ ) アラルキルを表しそして $n$ は0～10の整数である、請求項12の方法。

【請求項14】 脱保護官能基が $-(CH_2)_nC(O)OH$ でありそして該共反応性基が線状および分岐状アセタール、環式アセタール、オルソカーボネート、ビニルエーテルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項12の方法。

【請求項15】 該ベースポリマーが下記式

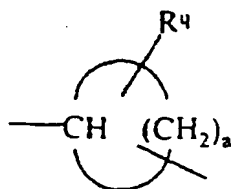
【化13】



ここで、 $m$ は0～10の整数であり、 $R^1 \sim R^4$ は独立に基 $-(A)_nC(O)OR^*$ 、 $-(A)_n-C(O)OR$ 、 $-(A)_n-OR$ 、 $-(A)_n-OC(O)R$ 、 $-(A)_n-C(O)R$ 、 $-(A)_n-OC(O)OR$ 、 $-(A)_n-OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n$

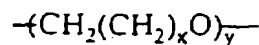
$-\text{OC}(\text{O})-\text{A}'-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ 、 $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})$  および  $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})_2$  よりなる群から選ばれる置換基を表し、ただし  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  の少なくとも1つは酸不安定性基を含む  $\text{R}^*$  から選ばれ、 $\text{A}$  および  $\text{A}'$  は独立に、線状および分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ) アルキレンから選ばれる二価の炭化水素基、下記式

【化14】



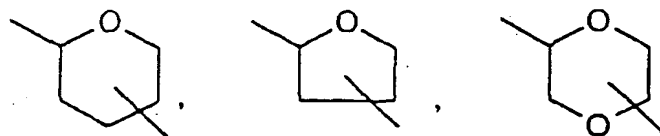
ここで、 $a$  は2～7の整数であり、 $\text{R}^4$  は存在するとき、線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ) アルキル基である、  
 の置換および未置換 ( $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ ) 環式基から選ばれる二価の環式炭化水素基、下記式

【化15】



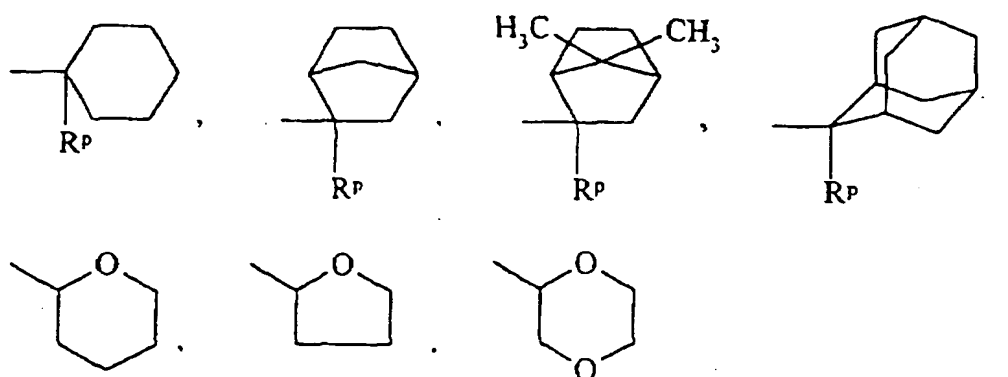
ここで、 $x$  は1～5の整数であり、そして  $y$  は2～50の整数である、但しこのポリエーテルスペーサー部分の末端酸素原子は隣接する基の末端酸素原子に直接結合して過酸化物結合を形成することはないものとする、  
 の ( $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ ) アルキレンエーテルおよびポリエーテルから選ばれる二価の酸素含有基および下記構造式：

【化16】



の二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選ばれる二価のブリッジあるいはスペーサー基を表し、そして $R^*$ はDcpm、Dmcp、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ および環式基：

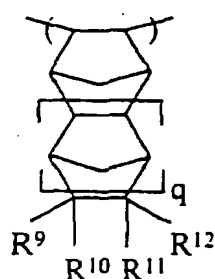
【化17】



ここで、 $R^p$ は線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ ) アルキル基を表す、およびそれらの混合物から選ばれる酸不安定性基である、の繰返し単位をさらに含有する請求項12、13または14の方法。

【請求項16】 該ベースポリマーが下記式

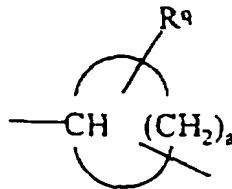
【化18】



ここで、 $q$ は0～5の整数であり、 $R^9 \sim R^{12}$ は独立に水素、線状もしくは分岐状 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ) アルキル、もしくは $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{O}-\text{A}'-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{OC}(\text{O})-\text{A}'-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{A}'-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-(\text{A})_n-\text{C}(\text{O})$

$-A'-OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$ 、 $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$  および  $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$  から選ばれる置換基を表し、 $R^9$ と $R^{12}$ はそれらが結合している環員炭素原子と一緒になって環式無水物基を表すことができ、 $A$ および $A'$ は独立に、線状および分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキレンから選ばれる二価の炭化水素基、下記式

【化19】



ここで、 $a$ は2～7の整数であり、 $R^9$ は存在するとき、線状もしくは分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル基である、

の置換および未置換( $C_3 \sim C_8$ )環式基から選ばれる二価の環式炭化水素基、下記式

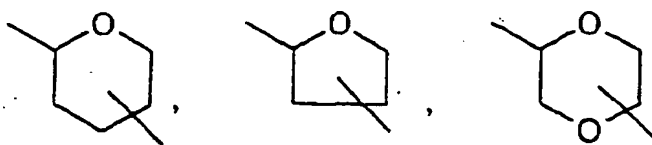
【化20】



ここで、 $x$ は1～5の整数であり、そして $y$ は2～50の整数である、但しこのポリエーテルスペーサー部分の末端酸素原子は隣接する基の末端酸素原子に直接結合して過氧化物結合を形成することはないものとする、

の( $C_2 \sim C_{10}$ )アルキレンエーテルおよびポリエーテルから選ばれる二価の酸素含有基および下記構造式：

【化21】



の二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選ばれる二価のブリッジあるいはスペーサー基を表し、 $R'$  は独立に、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルコキシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ( $C_4 \sim C_{10}$ ) 脂環式部分、環式エーテル、環式ケトンおよび環式エステルを表す、

の繰返し単位をさらに含有する請求項15の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****発明の技術分野**

本発明は、写真平版用途における多環式ポリマーとその利用方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ペンダント官能基を含有する多環式ポリマーの改質と、集積回路（IC's）を製造するためのフォトレジスト組成物における前記ポリマーの使用に関する。

**【0002】****背景技術**

エレクトロニクス産業における傾向として、より高速で、より消費電力の少ない集積回路がいつも必要とされている。これらの仕様に見合うためには、集積回路は、サブミクロンの特徴部分寸法を有する高密度集積回路でなければならない。導線はさらに細くされ、互いにより近接して設置されなければならない。導線同士の間隔を狭めることに伴って、集積回路の効率が高まり、コンピュータチップにおける情報の保存容量や処理能力を向上させることができる。線幅および部分寸法を小さくするには、パターン形成の解像度を高める必要がある。

**【0003】**

集積回路のパターン形成は、当該技術分野において周知の様々な写真平版技術によって行われる。紫外（UV）線、各種遠紫外線および他の放射線を用いる写真平版は、集積回路装置の製造に用いられる基本的かつ重要な技術である。感光性のポリマーフィルム（フォトレジスト）を基板表面（例えばウェハー）に塗布し、乾燥させる。次に、所望のパターン形成の情報を備えたフォトマスクを、このフォトレジストフィルムの近傍に設置する。このフォトレジストに、その上に位置するフォトマスクを介して、紫外線、電子線、X線、またはイオンビームの如き複数種の結像放射線のうちの一種類を照射する。放射されると、このフォトレジストに化学変化が起こり、それに伴って溶解度に変化が起こる。放射後、基板を、フォトレジストポリマーフィルム中のパターン形成された像を現像する（すなわち露光部または未露光部のどちらかを選択的に除去する）溶液に浸す。使用されるフォトレジストの種類あるいは現像液の極性に依存して、フィルムの露

光部または未露光部のどちらかが現像過程において除去されることによってその下の基板が露出し、その後、パターン形成された露出された又は不必要な基板材料をエッチング処理によって除去または変化させることによって、ウェハの官能層に所望のパターンが残る。残ったフォトレジスト材料は、エッチング処理に対する防護壁として働く。残ったフォトレジスト材料を取り除くことによってパターン形成された回路が得られる。エッチングは、プラズマエッチング法、スパッターエッチング法、および反応性イオンエッチング法（RIE）によって行われる。

#### 【0004】

一般に、エッチングでは、チャンバーにガスを通し、このガスの存在下において2つの電極の間に電位を付加することによって、このガスをイオン化する。この電位によって発生したイオン種を含有するプラズマは、このチャンバーに設置された基板をエッチングするのに用いられる。このプラズマ中で発生したイオン種はパターン形成された基板へと送られ、表面材料と相互作用してこの支持体の表面から除去される揮発性生成物を形成する。反応性イオンエッチングによって、基板の明確に規定された垂直側壁プロファイルだけでなく、基板間のエッチングの均一性も得られる。これらの利点により、反応性イオンエッチング法は、集積回路の製造において標準となった。

#### 【0005】

高密度集積回路の製造において、フォトレジストフィルムの塗布、露光および現像は非常に重要である。結像および現像されたフォトレジストのライン幅を調節して許容限度に近づけることは重要である。パターン形成されたフォトレジスト構造の縦断面（プロファイル）は、垂直な側壁に平行でなければならない。さらに、このパターン形成されたレジストは、RIEの如き後出の集積回路処理工程に耐性がなければならない。これらの高性能ポリマーレジストの場合、親水性、接着性、放射線露光部分と未露光部分との間の溶解度の差（例えば、良好な解像能力およびコントラスト能力）および耐RIE性の如きいくつかのポリマー特性をしっかりと調節することが必要である。従って、化学増幅されたレジスト組成物が、これらの高密度集積回路装置の製造に好まれるようになってきている。

## 【0006】

イトウらに対する米国特許第4,491,628号には、感光性酸発生剤と、カルボン酸の $\alpha$ -ブチルエステルやフェノールの $\alpha$ -ブチル炭酸エステルの如き酸不安定性ペンダント基を有するポリマー成分とを含有する化学増幅されたフォトレジスト組成物が開示されている。

アレンらに対する米国特許第5,372,912号には、アクリレート系コポリマーと、フェノール性バインダーと、感光性酸発生剤とを含む化学増幅されたフォトレジスト組成物が開示されている。前記コポリマー成分には、アクリルまたはメタクリル酸、アルキルアクリレートまたはメタクリレート、およびカルボン酸の $\alpha$ -ブチルエステルやフェノールの $\alpha$ -ブチル炭酸エステルの如き酸不安定性ペンダント基を有するモノマーの反応生成物が含まれる。このコポリマーの特性は、上記モノマーの含有量を変化させることによって調整することができる。

## 【0007】

ザ・ビー・エフ・グッドリッチカンパニーに対する国際特許出願公報WO97/33198号には、酸不安定性ペンダント基を有する繰返し単位を含有する多環式ポリマーからなる化学増幅されたフォトレジスト組成物が開示されている。さらに、前記ポリマーには、各種中性ペンダント基、酸ペンダント基、アルキルペンダント基、およびこれらの組み合わせを有する多環式繰返し単位が含有されていてもよい。これらの多環式ポリマーは、RIE処理法に対する耐性を維持したままで、短波長の結像放射線に対して良好な透明性を示した。さらに、当業者らは、各種適用可能な官能基のおかげで、ポリマーの特性を幅広い仕様に合うように調整することができる。ポリマーの酸不安定性基が切断されることによって、このポリマーに極性や溶解性が付与されるが、中性基は、親水性や溶解性を付与し、湿潤を促進し、そしてフィルム特性を向上させる働きをする。酸ペンダント基は、ポリマーの親水性/湿潤を付与するだけでなく、このポリマーに接着性も付与する。アルキルペンダント置換基は、ポリマー系の $T_g$ を変化させるのに有用である。

## 【0008】

前述の多環式ポリマーは、ペンダント官能基を選択的に用いて高性能フォトレ



ジスト用途に対して特性を調整することには柔軟性を示すが、これらの官能基のうちの特定の種類を含有するシクロオレフィンモノマーを直接、効率的に重合することが難しいという欠点がある。例えば、ヒドロキシル（例えば、アルコール、カルボン酸、フェノール）および窒素（例えば、アミド、ニトリル）含有官能基は、これらの官能性シクロオレフィンモノマーを重合するのに用いられる触媒系を阻害し、所望のポリマーの収量を下げることがある。さらに、特定の官能基を有するシクロオレフィンモノマーは、慣用の合成経路を用いて合成および精製することが難しいことがあり、あるいは必ずしも商業的に入手できるとは限らないことがある。従って、技術的に実施可能で、効率的で、しかも経済的である、ペンダント官能基を有するフォトレジストポリマーを合成するための別の経路が必要とされている。

#### 【0009】

##### 発明の開示

本発明の一般的な目的は、フォトレジスト組成物に有用であるポリマーを官能化する別法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、多環式繰返し単位からなるポリマーを後官能化することである。

本発明のさらに他の目的は、酸不安定性ペンダント部分を含有する繰返し単位からなる多環式ポリマーを後官能化することである。

本発明の他の目的は、ヒドロキシル、窒素および硫黄含有基を有する多環式ポリマーを官能化する別法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、後官能化反応によってカルボン酸含有部分を多環式ポリマーの主鎖中に導入することである。

本発明の他の目的は、親水性が向上したフォトレジストポリマーを提供することである。

#### 【0010】

本発明の上記目的は、（a）酸不安定性ペンダント基を含有する繰返し単位と、保護ヒドロキシル含有ペンダント部分を含有する繰返し単位とからなる多環式ベースポリマー組成物を準備する工程と、（b）前記ヒドロキシル含有部分を脱

保護して遊離ヒドロキシル基を得る工程と、(c)前記遊離ヒドロキシル基を共反応性基と反応させて後官能化部分を得る工程とからなる、重合し難い官能基を後官能化処理によってポリマーに導入することによってフォトレジスト組成物に好適に用いられる多環式ポリマーを製造するための方法によって達成されることが分かった。

#### 【0011】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、酸不安定性ペンダント基を含有する多環式繰返し単位と、保護ヒドロキシル基を有するペンダント部分を含有する多環式繰返し単位とを含むベースポリマーに官能基を直接導入するための方法に関する。後官能化されたポリマーは、化学増幅されたフォトレジスト組成物に利用される。本発明の方法は、所望の官能基を、所望の官能基を含有するモノマーを直接重合することによってポリマーに導入することができない場合に有用である。

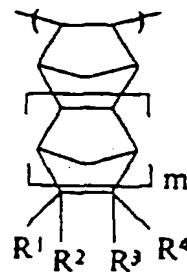
#### 【0012】

本発明の1つの実施態様において、下記式IおよびIIに基づいて説明される多環式繰返し単位を含むベースポリマーを後官能化することによって、化学増幅されたフォトレジスト組成物に好適に利用されるポリマーを得る。式Iの繰返し単位は酸不安定性ペンダント基を含有し、式IIの繰返し単位は保護ヒドロキシル含有ペンダント部分を含有する。さらに、このベースポリマー組成物は、任意に、下記式IIIに基づいて説明される多環式繰返し単位を含有していてもよい。本発明のベースポリマーは、保護ヒドロキシル含有ペンダント部分を介して後官能化される。

本発明の酸不安定基含有繰返し単位は、下記式Iによって示される。

#### 【0013】

##### 【化22】



I

## 【0014】

ここで $R^1 \sim R^4$ は、独立に、 $-(A)_n C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n C(O) OR$ 、 $-(A)_n -OR$ 、 $-(A)_n -OC(O) R$ 、 $-(A)_n -C(O) R$ 、 $-(A)_n -OC(O) OR$ 、 $-(A)_n -OCH_2C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OCH_2C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(R)_2CH(R)(C(O) OR^{**})$ 、および $-(A)_n -C(R)_2CH(C(O) OR^{**})_2$ から選択される置換基を表す、ただし $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが $R^*$ を含有する酸不安定性基、好ましくは $-(A)_n C(O) OR^*$ 、から選択されることが前提である。

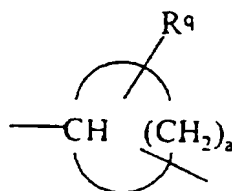
## 【0015】

AおよびA'は、独立に、二価の炭化水素基と、二価の環式炭化水素基と、二価の酸素含有基と、二価の環状エーテルおよび環状ジエーテルとから選択される二価のブリッジングまたはスペーサー基を表し、mは0～10の整数、好ましくは0または1であり、そしてnは0または1の整数である。nが0の場合、Aが単一の共有結合を表すことは明らかである。「二価」という意味は、基の各末端における遊離価が、2つの独立した基と結合するということである。二価の炭化水素基は、dがアルキレン鎖中の炭素原子の数を表しかつ1～10の整数である式： $-(C_dH_{2d})-$ によって表すことができる。二価の炭化水素基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンおよびデシレンの如き直鎖状および分岐鎖状の $(C_1 \sim C_{10})$ アルキレンから選択されるのが好ましい。分岐鎖状のアルキレン基を考慮する場合、アルキレン直鎖中の水素原子が、直鎖状または分岐鎖状の $(C_1 \sim C_5)$ アルキル基で置換されることが理解されるべきである。

二価の環式炭化水素基には、下記式

【0016】

【化23】



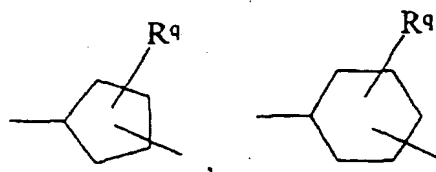
【0017】

ここでaは2～7の整数を表し、そしてR<sup>q</sup>は、存在するのであれば、直鎖状および分岐鎖状の(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)アルキル基を表す、

で表される置換および非置換(C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>)脂環式部分を包含する。好ましい二価のシクロアルキレン基には、下記構造式

【0018】

【化24】



【0019】

ここでR<sup>q</sup>の定義は上記と同じである、

で表されるシクロペンチレン部分およびシクロヘキシレン部分とが包含される。

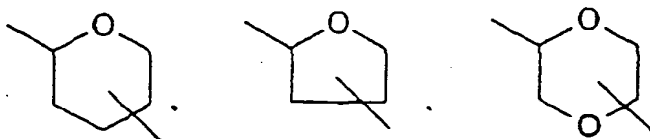
この場だけでなく、本願明細書全体を通じて示されるように、環状構造および／または式から突き出している2つの結合線は、その部分の二価の性質を表しており、かつ炭素環式原子が各式において規定される隣接する分子部分に結合する箇所を示していることが理解されるべきである。当該技術分野において慣用であるように、環式構造の中心から突き出している斜めの結合線は、この結合が、環内の炭素環式原子の任意の1つと任意に結合することを示している。また、この結

合線が繋がっている炭素環式原子が対応する水素原子が1つ少ないことにより、炭素の原子価要求が満たされることも理解されるべきである。

好ましい二価の環状エーテルおよびジエーテルは下記構造式で表される。

【0020】

【化25】



【0021】

二価の酸素含有基には、(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>) アルキレンエーテルおよびポリエーテルが包含される。(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>) アルキレンエーテルは、二価のエーテル部分中の炭素原子の数が少なくとも2であるが、10を超えることはできないことを意味する。二価のアルキレンエーテルは、式：-アルキレン-O-アルキレン-で表され、これらのアルキレン基は酸素と結合し、互いに同じでも異なってもよく、そしてメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンおよびノニレンから選択される。一連の二価のアルキレンエーテルの中で最も単純なものは、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基である。好ましいポリエーテル部分には、下記式

【0022】

【化26】



【0023】

ここでxは1~5の整数であり、yは2~50の整数である、ただしポリエーテルスペーサー部分における末端酸素原子が隣接する基における末端酸素原子と直接結合して過酸化結合を形成することはできないものとする、

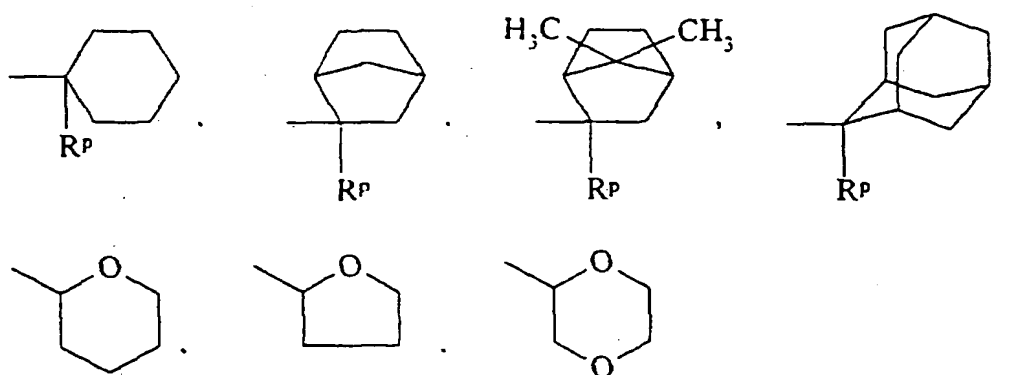
で表される二価の基が包含される。換言すれば、ポリエーテルスペーサーが上記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>で表される末端酸素含有置換基のいずれかと結合する場合には、過酸化

物結合（すなわち、 $-\text{O}-\text{O}-$ ）は考慮されないということである。

上記式において、Rは、直鎖状および分岐鎖状の（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ）アルキルを表す。R\*は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ 、または下記の環式基

【0024】

【化27】

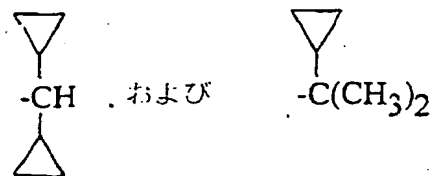


【0025】

R<sup>p</sup>は、水素または直鎖状または分岐鎖状の（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ ）アルキル基を表す、から選択される光酸開始剤によって切断可能な部分（すなわち、酸不安定性基、ブロック基または保護基）を表す。アルキル置換基には、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、*t*-ペンチルおよびネオペンチルが包含される。上記構造式において、環式基から突き出している単結合の線は、保護基が各置換基と結合する環状炭素原子の位置を示している。酸不安定性基の例としては、1-メチル-1-シクロヘキシル基、イソボルニル基、2-メチル-2-イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキサノニル基、メバロニックラクトニル基、1-エトキシエチル基、1-*t*-ブトキシエチル基、ジシクロプロピルメチル（Dcpm）基およびジメチルシクロプロピルメチル（Dmcp）基を挙げることができる。R\*\*は、独立に、上記において定義されたRおよびR\*を表す。Dcpm基およびDmcp基は、それぞれ下記構造式によって表される。

【0026】

【化28】

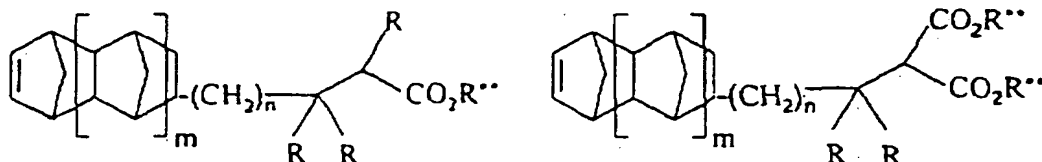


【0027】

$-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})$  基または  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})_2$  基から選択される置換基を有する上記式で表される多環式モノマーは、下記式

【0028】

【化29】



【0029】

ここで  $m$  は上記と同じように定義され、 $n$  は 0 ~ 10 の整数である、  
 で表すことができる。

光酸切断可能部分のうち、重合反応を実質的に抑制しないものだけが本発明の実施において好適であることは当業者らにとって明らかである。

好ましい酸不安定性基とは、保護またはブロック基が酸の存在下において開裂反応を起す保護有機エステル基である。カルボン酸の *t*-ブチルエステルが特に好ましいとされる。

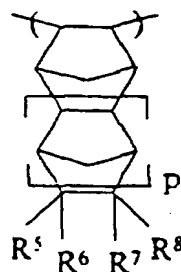
【0030】

下記式 I I に基づいて説明される繰返し単位には、保護ヒドロキシル部分を含むペンダント基が含有される。「ヒドロキシル部分」とは、ヒドロキシル基

を含有するすべての官能基を意味する。簡略のため、この保護部分を保護オキシ基と呼んでもよいことにする。この「保護オキシ」という用語は、好ましからざる反応から保護されている酸素原子を意味する。ヒドロキシル含有官能基の代表的な例としては、アルコール、カルボン酸およびフェノールを挙げることができる。「保護ヒドロキシル部分」とは、ヒドロキシル部分中の酸素原子上の水素原子が保護基によって一時的に置換されていることを意味する。この保護基は、官能基を好ましからざる副反応から保護したり、あるいは他の官能基またはベースポリマーを重合するのに用いられる触媒との好ましからざる反応を阻止したりする役割を果たす。保護ヒドロキシルペンダント部分を含有する繰返し単位は、以下のように表される。

【0031】

【化30】



II

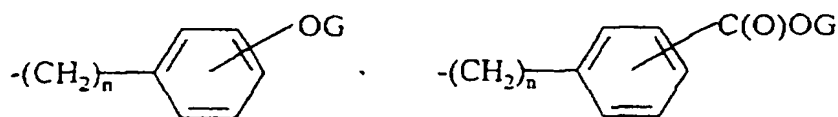
【0032】

ここで $R^5 \sim R^8$ は、独立に、水素、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキル、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ を表し、ここで $R$ は線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキルである。 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも1つは、 $-(CH_2)_n OG$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OG$ 、および $-(CH_2)_n - (C_6 \sim C_{14})$ アリール- $OG$ により表される保護基から選択される。代表的なアリール基は、フェニル、ナフチルおよびアンスラセニルである。このアリール基がフェニルの場合、ヒドロキシル保護置換基は以下のように表することができる。

【0033】

【化31】





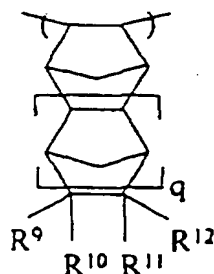
## 【0034】

ここで $n$ は0～10、好ましくは0～5の整数であり、 $p$ は0～5の整数、好ましくは0または1であり、そして $G$ は式-Si( $R^{15}$ )<sub>3</sub>で表される置換基から選択される保護基であり、ここで $R^{15}$ は独立に、線状および分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル、フェニルの如きアリール、または線状および分岐状( $C_1 \sim C_5$ )アルキル基で置換されたフェニルの如きアラルキルを表す。シリル基の代表的なものとして、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、ジメチルイソプロピルシリル、ジエチルイソプロピルシリル、ジメチルヘキシルシリル、ジメチルフェニルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、*t*-ブチルジフェニルシリル、ジ-*t*-ブチルメチルシリル、トリベンジルシリル、トリ-*p*-キシルシリルシリル、トリフェニルシリル、およびジフェニルメチルシリルが挙げられる。好ましい保護基にはトリアルキルシリルがあり、トリメチルシリルが最も好ましい。

任意に、本発明のベースポリマーは、下記式IIIから選択される繰返し単位を含有してもよい。

## 【0035】

## 【化32】



III

## 【0036】

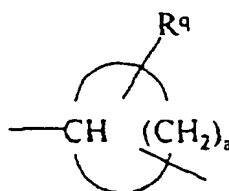
ここで $R^9 \sim R^{12}$ は独立に、水素、線状および分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル、ま

たは $-(A)_n C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -OR''$ 、 $-(A)_n -OC(O) R''$ 、 $-(A)_n -OC(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) R''$ 、 $-(A)_n -OC(O) C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -O-A' -C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) -A' -OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OC(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -O-A' -C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OC(O) C(O) OR''$ 、 $-(A)_n -C(R'')_2 CH(R'') (C(O) OR'')$ 、および $-(A)_n -C(R'')_2 CH(C(O) OR'')_2$ から選択される置換基を表し、 $q$ は0～5の整数、好ましくは0または1である。部分AおよびA'は、独立に、二価の炭化水素基と、二価の環式炭化水素基と、二価の酸素含有基と、二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルとから選択される二価のブリッジングまたはスペーサー基を表し、そして $n$ は0または1の整数である。 $n$ が0の場合、Aが単一の共有結合を表すことは明らかである。「二価」という意味は、基の各末端における遊離価が、2つの独立した基と結合するということである。二価の炭化水素基は、 $d$ がアルキレン鎖中の炭素原子の数を表し、かつ1～10の整数である式： $-(C_d H_{2d}) -$ によって表すことができる。二価の炭化水素基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンおよびデシレンの如き線状および分岐状( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキレンから選択されるのが好ましい。分岐状のアルキレン基を考慮する場合、アルキレン直鎖中の水素原子が、線状または分岐状( $C_1 \sim C_5$ )アルキル基で置換されていることが理解されるべきである。

二価の環式炭化水素基には、下記式

【0037】

【化33】

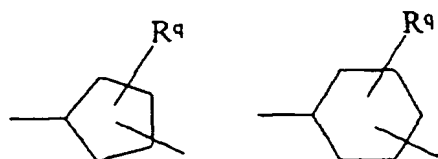


## 【0038】

ここでaは2～7の整数を表し、そしてR<sup>9</sup>は存在するとき、線状および分岐状(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)アルキル基を表す、  
で表される置換および未置換(C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>)脂環式部分を包含する。好ましい二価のシクロアルキレン基には、下記構造式

## 【0039】

## 【化34】

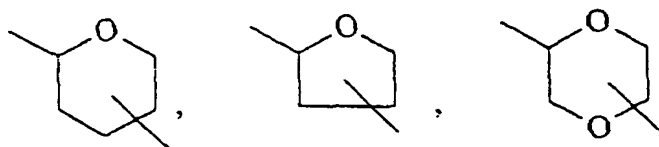


## 【0040】

ここでR<sup>9</sup>の定義は上記と同じである、  
で表されるシクロペンチレン部分およびシクロヘキシレン部分とが包含される。  
好ましい二価の環式エーテルおよびジエーテルは下記構造式で表される。

## 【0041】

## 【化35】



## 【0042】

二価の酸素含有基には、(C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>)アルキレンエーテルおよびポリエーテ

ルが包含される。(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>)アルキレンエーテルは、二価のエーテル部分中の炭素原子の数が少なくとも2であるが、10を超えることはできないことを意味する。二価のアルキレンエーテルは、式：-アルキレン-O-アルキレン-で表され、これらのアルキレン基は酸素と結合し、互いに同じでも異なっているもよく、そしてメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンおよびノニレンから選択される。一連の二価のアルキレンエーテルの中で最も単純なものは、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基である。好ましいポリエーテル部分には、下記式

【0043】

【化36】



【0044】

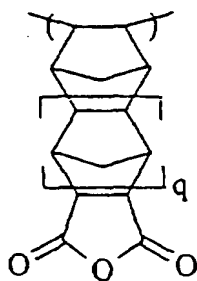
ここでxは1~5の整数であり、yは2~50の整数である、ただしポリエーテルスペーサー部分における末端酸素原子が隣接する基における末端酸素原子と直接結合して過酸化物結合を形成することはできないものとする、

で表される二価の基が包含される。換言すれば、ポリエーテルスペーサーが上記R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>で表される末端酸素含有置換基のいずれかと結合する場合には、過酸化物結合（すなわち、-O-O-）は考慮されないということである。

R<sup>9</sup>とR<sup>12</sup>はそれらが結合している環員炭素原子と一緒にあって、下記式

【0045】

【化37】

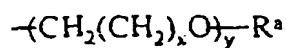


## 【0046】

ここで  $q$  は上記で定義される通りである、  
 で表される環式無水物基を表すことができる。  $R''$  は、独立に、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルコキシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ( $C_4 \sim C_{20}$ ) 脂環式部分、環式エーテル、環式ケトンおよび環式エステル (ラクトン) を表す。 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルコキシアルキレンとは、末端アルキル基が、エーテル酸素原子を介してアルキレン部分に結合していることを意味する。この基は、一般に  $-アルキレン-O-アルキル-$  として表すことのできる炭化水素をベースとしたエーテル部分であり、ここでこれらのアルキレン基およびアルキル基は独立に、それぞれが線状でも分岐状でもよい  $1 \sim 10$  個の炭素原子を含有する。このポリエーテル基は、下記式

## 【0047】

## 【化38】



## 【0048】

ここで  $x$  は  $1 \sim 5$  の整数であり、  $y$  は  $2 \sim 50$  の整数であり、そして  $R^a$  は線状および分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキルを表す。好ましいポリエーテル基としては、ポリ (エチレンオキシド) およびポリ (プロピレンオキシド) が挙げられる。

単環式脂環式単環式部分の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。脂環式多環式部分の例としては、ノルボルニル、アダマンチル、テトラヒドロジシクロペンタジエニル (トリシ

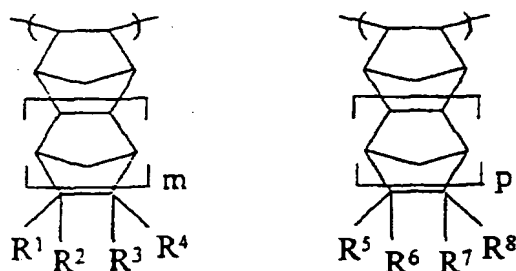
クロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカニル) などが挙げられる。環式エーテルの例としては、テトラヒドロフラニル部分およびテトラヒドロピラニル部分が挙げられる。環式ケトンの例としては、3-オキソシクロヘキサノニル部分が挙げられる。

# 【0049】

本発明によるベースポリマーは、式 I および I I に基づいて説明される繰返し単位と、これらと任意に組み合わせられる式 I I I に基づいて説明される繰返し単位とからなる。式 I および式 I I I の繰返し単位からなるベースポリマーも、本発明の範囲内に考慮される。従って、本発明のベースポリマーは、以下の繰返し単位からなる。

# 【0050】

## 【化39】

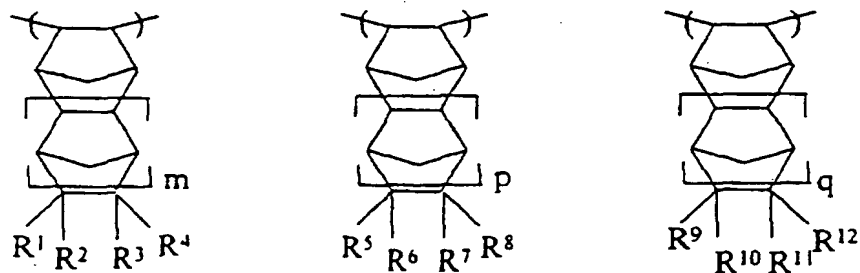


# 【0051】

式 I I I に基づいて説明された任意の繰返し単位が含まれる場合には、本発明のベースポリマーは、以下の繰返し単位からなる。

# 【0052】

## 【化40】



# 【0053】

上記ポリマーにおいて、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $m$ 、 $p$ および $q$ は先の定義と同じであり、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが酸不安定性基でなければならず、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも1つが保護ヒドロキシル含有部分でなければならず、本発明のベースポリマーは、保護ヒドロキシル含有ペンダント部分および酸不安定性ペンダント基がポリマー上に存在するのであれば、いかなる組み合わせの繰返し単位からなってもよい。

一般に、本発明のベースポリマーは、約5～約95モル%の酸不安定性ペンダント基含有多環式繰返し単位と、約95～約5モル%の保護ヒドロキシルペンダント部分含有多環式繰返し単位とからなる。任意に、本発明のポリマーは、式I I Iに基づいて説明された繰返し単位を約5～約50モル%含有していてもよい。

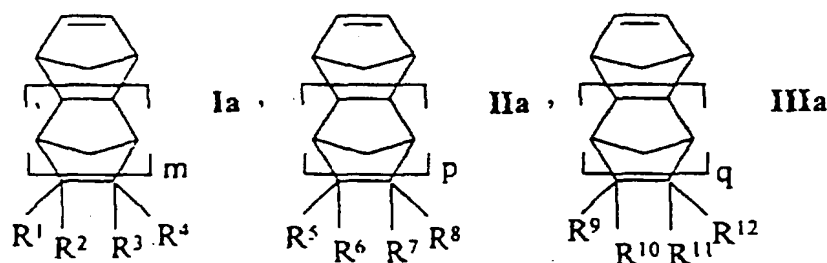
#### 【0054】

本発明のベースポリマーは、予備重合された多環式モノマーのノルボルネン型部分に含有される二重結合をわたって形成される2，3-結合を介して互いに結合している多環式繰返し単位からなる付加重合体であることが好ましい。

本発明のベースポリマーは、第V I I I族遷移金属の単一成分または多成分触媒系の存在下において、下記式I a、I I aおよびI I I aに基づいて説明されるような適切に官能化されたノルボルネン型モノマーから重合される。

#### 【0055】

##### 【化41】



#### 【0056】

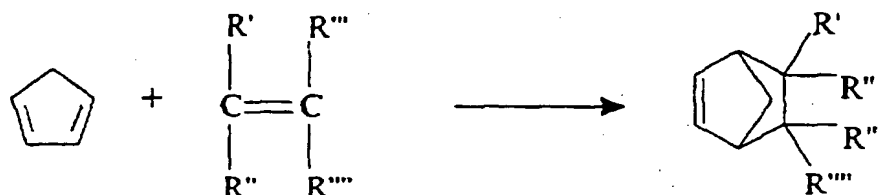
ここで $R^1 \sim R^{12}$ 、 $m$ 、 $p$ および $q$ は先の定義と同じであ。

本発明の置換された多環式モノマーを製造するための経済的な経路はディール

ス - アルダー反応に依存し、この反応では、一般に下記反応式によって示されるように、シクロペンタジエン (CPD) または置換された CPD が好適に置換されたジエノフィルと高められた温度で反応することによって置換された多環式付加物が形成される。

【0057】

【化42】

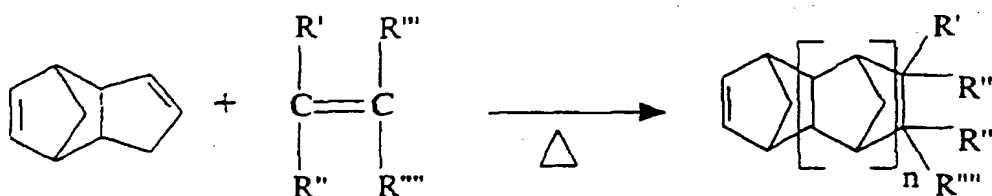


【0058】

他の多環式付加物は、好適なジエノフィルの存在下におけるジシクロペンタジエン (DCPD) の熱分解によって製造することができる。この反応では、まず DCPD が熱分解して CPD となり、この CPD とジエノフィルとがディールス - アルダー付加反応を起こすことによって以下に示されるように、付加物が得られる。

【0059】

【化43】



【0060】

ここで  $R' \sim R''''$  は独立に、上記式 I、II および III の  $R^1 \sim R^{12}$  の基で定義された置換基を表す。

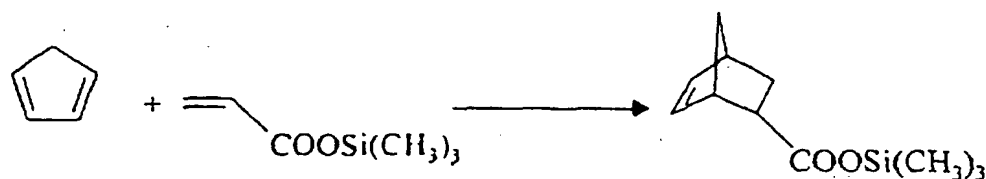
例えば、ノルボルネンのトリメチルシリルエステルは、下記反応式に従ってシクロペンタジエンとアクリロキシトリメチルシランとのディールス - アルダー反



応によって製造することができる。

【0061】

【化44】



【0062】

これらのモノマーを重合するための触媒および方法は、1997年6月12に発行されたザ・ビー・エフ・グッドリッチカンパニー (The B. F. Goodrich Company) に対する国際特許出願公報WO97/33198号に記載されており、その全文が本願明細書に合体される。

本発明に用いられるポリマーを製造するのに有用な単一成分触媒系は下記式によって表される。

【0063】

【化45】



【0064】

ここでnは1または2であり、Eは中性の2電子供与配位子を表す。nが1のとき、Eは、トルエン、ベンゼンおよびメシチレンの如きπ-アレーン配位子であることが好ましい。nが2のとき、Eは、ジエチルエーテル、THF (テトラヒドロフラン) およびジオキサンから選択されることが好ましい。反応媒体中のモノマー対触媒の比は、約5,000:1~約50:1であり得る。この反応は、シクロヘキサン、トルエンなどの如き炭化水素溶媒中で、約0℃~約70℃、好ましくは10℃~約50℃、さらに好ましくは約20℃~約40℃の範囲の温度で実施することができる。上記式で表される好ましい触媒としては、(トルエン

）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、（メシチレン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、（ベンゼン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（テトラヒドロフラン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケルおよびビス（ジオキサン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケルが挙げられる。

#### 【0065】

本発明の必須の特徴とは、式ⅠⅠaに基づいて説明されるモノマーのヒドロキシル含有部分が、これらのモノマーが重合反応器に投入される際に保護されているということである。さもなければ、保護されていないヒドロキシル含有部分は第ⅤⅠⅠⅠ族金属触媒と反応しやすく、失活の原因となる。

#### 【0066】

上記Gに基づいて説明された保護基は、当該技術分野において公知でありかつ、例えば、ティー.ダブリュー.グリーン（T. W. Green）およびピー.ジー.エム.ウッツ（P. G. M. Wuts）、「有機合成における保護基」（Protective Groups in Organic Synthesis）、第2版、ジョンウィリー&サンズ社、ニューヨーク、1991に記載されているような方法によってモノマー中に導入される。他の保護基を用いることもできるが、それらの保護基は、モノマーに容易に導入され、触媒系と相互作用せずして重合反応を抑制することがなく、保護部分から容易に除去され、しかも脱保護部分を攻撃しないものでなければならない。また、保護基は、ベースポリマー中の酸不安定性基を攻撃しない脱保護試薬によって選択的に除去されることができるものであるべきである。換言すれば、保護基が酸不安定性基よりも低い活性エネルギーを有するべきである。

また、酸不安定性基に影響を及ぼさずに保護基がクリップされるようにするためにも、保護基は酸不安定性基よりも低い活性エネルギーを有するべきである。

#### 【0067】

所望の保護ヒドロキシル含有ペンダント部分を含有するベースポリマーを合成した後に、この保護ヒドロキシル含有部分を脱保護することによって、アルコール含有官能基、カルボン酸含有官能基またはフェノール含有官能基が得られる。保護基の除去は、当該技術分野、例えば、前述の「有機合成における保護基」に

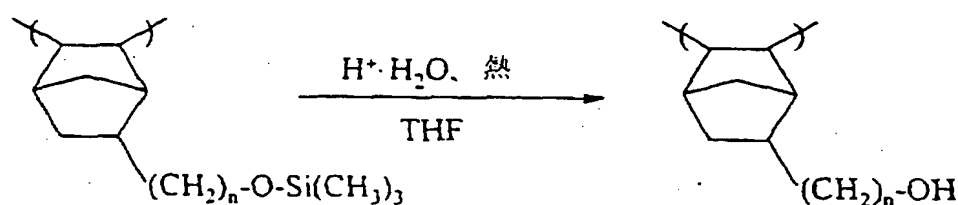
詳しく説明されている。代表的な脱保護反応を以下に示す。

アルコール類：

保護アルコールペンダント置換基（シリルエーテル）を含有する繰返し単位は、テトラヒドロフラン溶剤の存在下における酸分解によって、以下のように脱保護することができる。

【0068】

【化46】



ここでnは0～10の整数である。

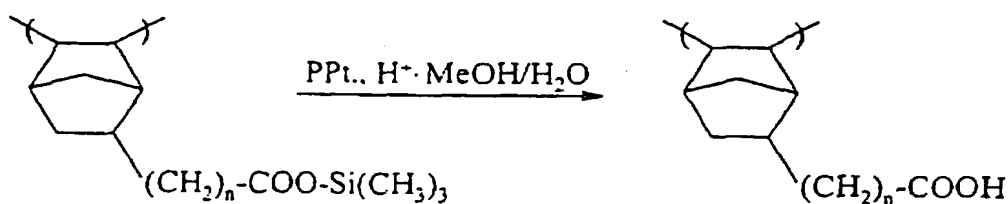
【0069】

カルボン酸類：

保護カルボン酸（シリルエーテル）ペンダント置換基を含有する繰返し単位は、前述のように酸分解によって脱保護することができる。あるいは、この繰返し単位を含有するベースポリマーをメタノール水溶液に沈殿させて、カルボン酸官能基に加水分解することもできる。代表的な脱保護反応は以下の通りである。

【0070】

【化47】



【0071】

ここでnは0～10の整数である。このように生成された酸含有ベースポリマーは、この時点でホトレジスト用途に用いることもできるし、あるいは、以下に示

すように、共反応性基で後官能化することもできる。

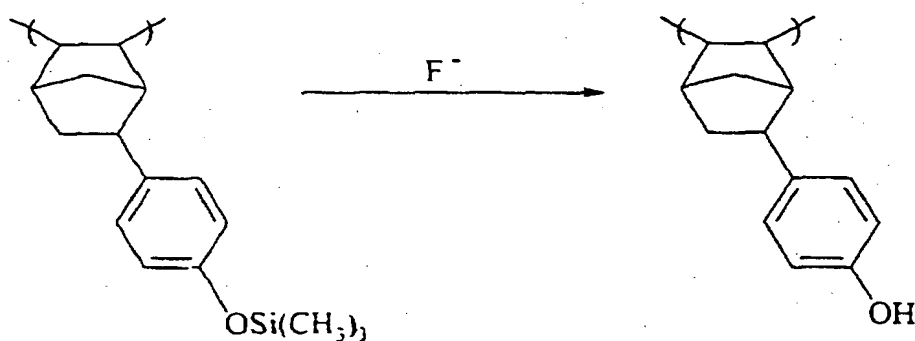
【0072】

フェノール類：

保護フェノールペンダント基（シリルエーテル）を含有する繰返し単位は、これ  
を含有するベースポリマーを酸性メタノール溶液中で還流させることによって脱  
保護することができる。シリルエーテル保護基中のトリメチルシリル基は、弱酸  
および弱塩基によって、あるいはフッ素イオン（フッ化テトラアルキルアンモニ  
ウム）の存在下において切断することができる。反応式は以下のように表すこ  
とができる。

【0073】

【化48】

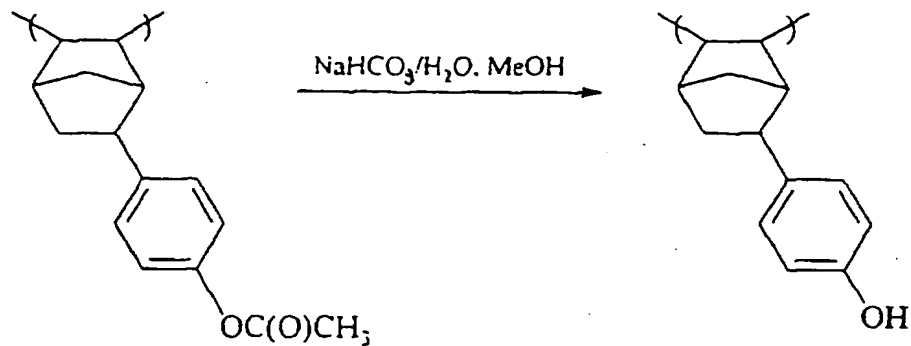


【0074】

また、このフェノールを酢酸フェニル部分として保護し、かつ切断することによ  
って以下に示されるような重炭酸ナトリウム／メタノール水溶液の存在下でフェ  
ノールを得ることもできる。

【0075】

【化49】



## 【0076】

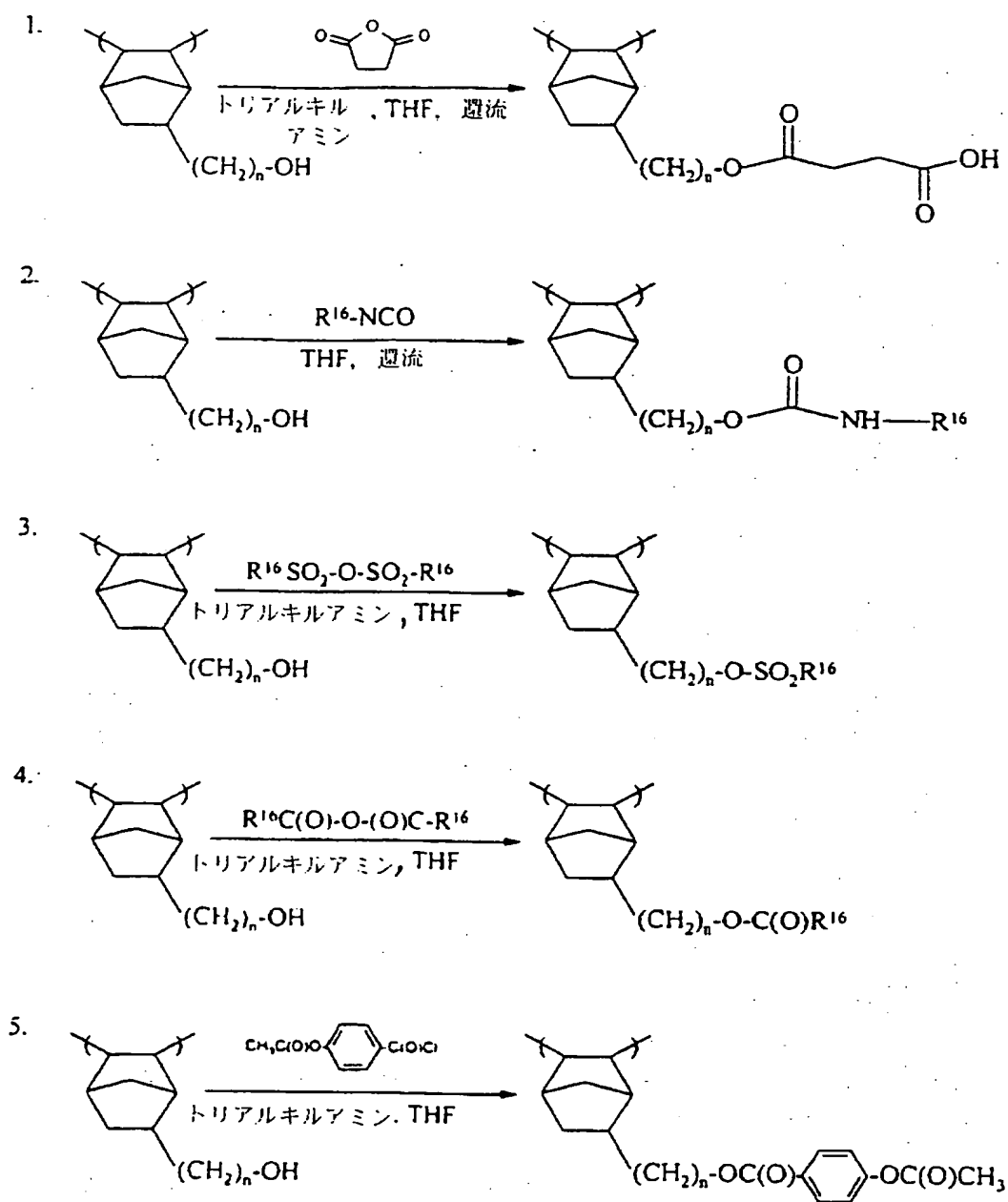
本発明のベースポリマーは、ベースポリマー中の多環式繰返し単位にぶら下がっている脱保護アルコール基と脱保護カルボン酸基を介して後官能化される。本発明の脱保護されたベースポリマーは、ホトレジストポリマーの特性を向上させるあらゆる共反応性部分を用いて後官能化することができる。

## 【0077】

アルコールペンダント基含有ベースポリマーは、無水コハク酸、式： $\text{R}^{16}-\text{NCO}$ で表されるイソシアネート、式： $\text{R}^{16}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^{16}$ で表されるスルホン酸エステル、および式： $\text{R}^{16}-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{R}^{16}$ で表される共反応性部分を用いて後官能化することができる。上記式において、 $\text{R}^{16}$ は線状または分岐状 ( $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ) アルキル基、( $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ ) アリール基、( $\text{C}_7\sim\text{C}_{24}$ ) アラルキル基、または式： $-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ で表されるシリル基であり、ここで  $\text{R}^{19}$  は線状または分岐状 ( $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ) アルキル基、( $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ ) アリール基または ( $\text{C}_7\sim\text{C}_{24}$ ) アラルキル基であり、 $n$  は 0～10 の整数である。ここだけでなく、本願明細書全体を通じて、「アラルキル」とは、線状または分岐状 ( $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ) アルキル置換基を有するアリール基を意味する。代表的なアリール基およびアラルキル基は、フェニル、トリル、キシリルなどである。代表的な反応を以下に示す。

## 【0078】

## 【化50】



【0079】

(トリアルキルアミン、THF、還流)

(THF、還流)

(トリアルキルアミン、THF)

(トリアルキルアミン、THF)

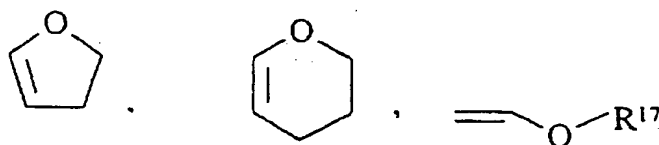
(トリアルキルアミン、THF)

カルボン酸ペンダント基を含有するベースポリマーは、カルボキシル基と共反

応性である線状および分岐状アセタール、環式アセタール、オルソカーボネート、およびビニルエーテルで後官能化することができる。好適な線状および分岐状アセタール置換基としては、メトキシメチルオキシ基、エトキシメチルオキシ基、*n*-プロポキシメチルオキシ基、*n*-ブトキシメチルオキシ基、フェノキシメチルオキシ基、イソプロポキシメチルオキシ基、*t*-ブトキシメチルオキシ基、およびトリクロロエトキシメチルオキシ基が挙げられる。好適な環式アセタール置換基としては、テトラヒドロフランオキシ基およびテトラヒドロピラニルオキシ基が挙げられる。好適なオルソカーボネート置換基としては、トリメトキシメチルオキシ基、トリエトキシメチルオキシ基、トリー*n*-プロポキシメチルオキシ基、およびジエトキシメチルオキシ基が挙げられる。エノールエーテルとしては、ビニルエーテル、1-プロペニルエーテル、1-ブテニルエーテル、1,3-ブタジエニルエーテル、およびフェニルビニルエーテルが挙げられる。代表的な共反応性部分を以下に示す。

【0080】

【化51】



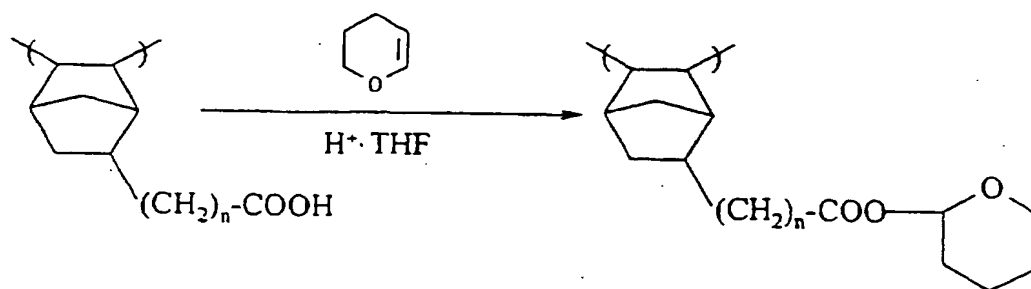
【0081】

ここでR<sup>17</sup>は、線状または分岐状(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>)アルケニル、またはアリールを表す。

前記部分は、カルボン酸ペンダント基を有する繰返し単位からなる所望のベースポリマーと反応する。この反応は、適当な溶剤中において、この反応の実施を支援する温度で行われる。カルボン酸部分に対する典型的な後官能化反応方式は、以下のように表すことができる。

【0082】

【化52】

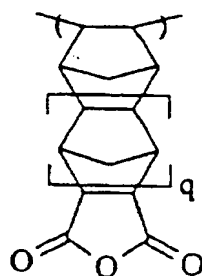


## 【0083】

式 I および式 I I I の繰返し単位からなるベースポリマーを後官能化することができるが、これは、式 I I I の多環式繰返し単位における置換基が後反応に好適であり、かつ後反応条件が式 I の共繰返し単位における酸不安定性基に悪影響を及ぼさない場合に限られる。R<sup>9</sup>とR<sup>12</sup>がそれらが結合している炭素原子と一緒になって環式無水物を形成している下記式 I I I の官能基は、後官能化反応にとって優れたプラットホームであることが分かっている。

## 【0084】

## 【化53】



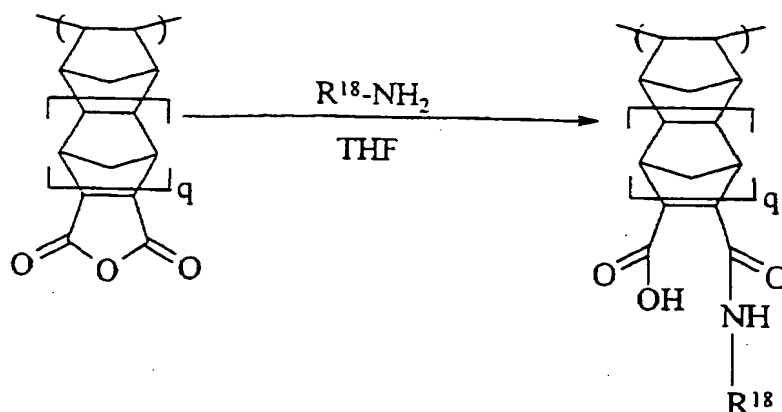
## 【0085】

この環式無水物官能基が、アミン、R<sup>18</sup>-NH<sub>2</sub>、または／およびアルコールと反応することによって二官能性の酸／アミドまたは二官能性の酸／エステルを得ることができる。この無水物官能基から二官能性の酸／アミドへの転化は以下のように示される。

## 【0086】

## 【化54】



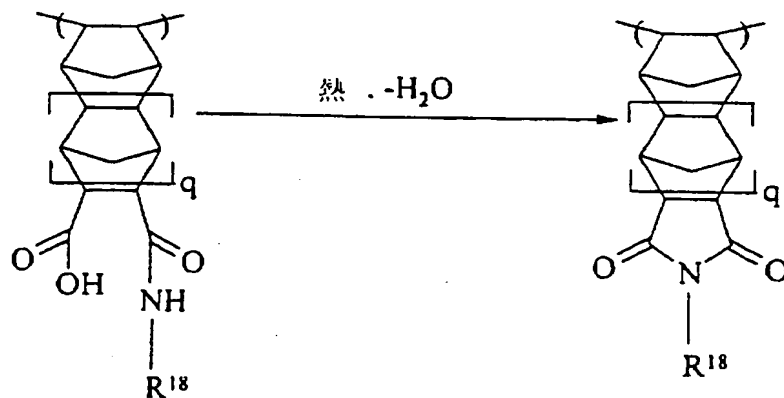


## 【0087】

ここで $R^{18}$ は、線状または分岐状 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリールまたはアラルキルを表す。このようにして得られた二官能性繰返し単位を適当な溶剤中での縮合反応で環化することによって、以下に示すように、イミド官能基が得られる。

## 【0088】

## 【化55】



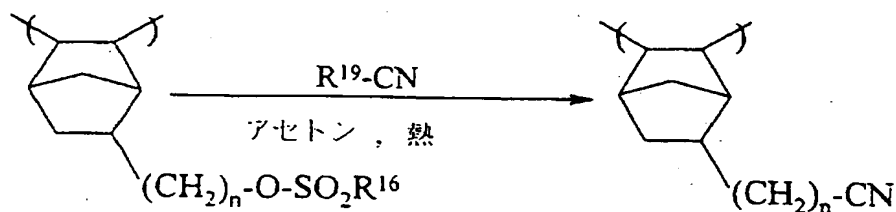
## 【0089】

所望のアルコールとカルボン酸含有ベースポリマー組成物の後官能化に加えて、本発明の後官能化されたポリマー組成物をさらに官能化することによってペンダント置換基をポリマー主鎖に導入することができることは理解できよう。例えば、スルホニルエステルで置換されたポリマーを、シアン化ナトリウムの如きシ

アニド塩またはトリメチルシリルニトリルの如きオルガノニトリルと、ハロゲン化塩の存在下で反応させることによってニトリル基をポリマーに導入することによって、ニトリルで置換された繰返し単位を有するポリマーが得られる。この反応は以下のように記すことができる。

【0090】

【化56】



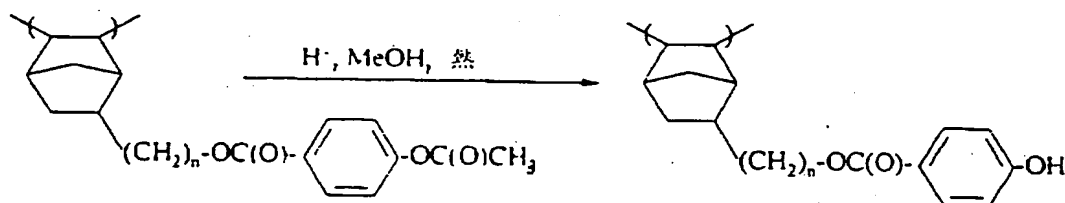
【0091】

ここで $\text{R}^{19}$ は、塩化ナトリウム、フッ化ナトリウムなどの如きハロゲン化塩によってクリップされることが可能な有機基である。

他の反応においては、上記式5の後官能化生成物をさらに反応させることによって、酸性メタノール溶液の存在下においてフェニル環からアセテート置換基をクリップすることによって、対応するフェノールが得られる。この反応は以下のように表される。

【0092】

【化57】



【0093】

前述の後官能化反応は、反応性ペンダント部分を有する繰返し単位からなるベースポリマーと所望の共反応性部分とを、適当な溶剤中において、この反応を生じはさせるが反応物または所望の生成物に過度に影響は及ぼさない温度で反応さ

せることによって実施することができる。好適な溶剤としては、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレンおよびトルエンの如き芳香族炭化水素溶剤、ジクロロエタン、塩化メチレンおよび四塩化炭素の如きハロ炭化水素溶剤、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの如き酸性エーテル、およびテトラヒドロフラン（THF）の如きエーテルが挙げられる。溶剤の選択は、反応物および所望の反応条件に依存する。好ましい溶剤は、ジオキサンやTHFの如きエーテルである。反応に付されるベースポリマーまたは後官能化されたポリマーは、適当な副反応物と共に所望の溶剤に溶かされる。次に、これらの反応物を、効率的な後官能化反応を起こすのに適当な温度範囲で攪拌しながら反応させる。反応温度は、この反応および溶剤の性質に依存して、 $-100^{\circ}\text{C}$ から還流温度までの範囲にわたる。官能化が終了した時点で、慣用の方法に従って、ポリマーを反応媒質から分離し、精製する。本発明のヒドロキシ含有部分の後官能化量は、 $10\sim 100$ モル%、好ましくは $20\sim 80$ モル%、さらに好ましくは $30\sim 70$ モル%である。

#### 【0094】

本発明のホトレジスト組成物は、前述の多環式組成物と、溶剤と、感光性酸発生剤（光開始剤）とを含む。任意に、溶解抑制剤を、組成物の約20重量%までの量で添加することができる。好適な溶解抑制剤はt-ブチルキレートである（ジェイ・ヴィ・クリヴェロら（J. V. Crivello et al.）、化学増幅型電子線フォトレジスト [Chemically Amplified Electron-Beam Photoresists]、Chem. Mater.、1996、8、376-381）。

#### 【0095】

放射線を照射すると、感放射線性酸発生剤は強酸を発生する。好適な光酸発生剤としては、トリフレート（たとえば、トリフェニルスルホニウムトリフレート）、ピロガロール（例えば、ピロガロールのトリメシラート）；トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジアリールイオジウムヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアーセネートおよびトリフルオロメタンスルホネートの如きオニウム塩；ヒドロキシイミドのエステル、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス-スルホニル-ジアゾメタン、ニトロ置換ベンジルアルコールのスルホネートエステ

ル、およびナフトキノン-4-ジアジドが挙げられる。他の好適な光酸開始剤は、レイクマニスら (Reichmanis et al.)、Chem. Mater. 3、395、(1991)に記載されている。トリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩を含有する組成物は、遠紫外線 (193 ~ 300 nm) に対する感度がよく、かつ解像度の高い像が得られるので好ましい。最も好ましいのは、非置換および対称性または非対称性置換ジアリールヨードニウム塩またはトリアリールスルホニウム塩である。光酸開始剤成分は、ポリマーの約1~約100w/w%を占める。好ましい濃度範囲は、5~50w/w%である。

#### 【0096】

本発明のフォトレジスト組成物は、任意に、中紫外線から可視光線までのより長い波長に対して光酸開始剤の感度を高めることができる増感剤も含有する。意図する用途に依存するが、そのような増感剤には、ピレンおよびペリレンの如き多環式芳香族化合物が包含される。光酸開始剤の増感は公知であり、米国特許第4,250,053号、4,371,605号、および4,491,628号に記載されており、それらの全文が本願明細書に合体される。本発明は、特定の種類の増感剤または光酸開始剤に限定されるわけではない。

#### 【0097】

また、本発明は、(a) 本発明のポジ型階調レジスト組成物からなるフィルムで基板を被覆する工程と、(b) このフィルムを像形成のために露光する工程と、(c) この像を現像する工程とを具備する、基板上にポジ型階調レジスト像を形成するための方法に関する。

#### 【0098】

第1の工程では、好適な溶剤に溶かしたポジ型階調レジスト組成物からなるフィルムで基板を被覆する。好適な基板は、シリコン、セラミクス、ポリマーなどから構成される。好適な溶剤としては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA)、シクロヘキサノン、ブチロラクトン、乳酸エチルなどが挙げられる。フィルムは、スピンコート、スプレーコート、またはドクターブレードの如き従来公知の技法を用いて基板に被覆することができる。このフィル

ムを露光する前に、このフィルムを約1分ほどの短い時間で約90℃～150℃の高められた温度まで加熱することが好ましい。この方法の第2工程では、フィルムを像形成のために、好適には電子線または電磁放射線、好ましくは紫外線またはX線の如き電磁放射線、好ましくは波長が約193～514nmが好適であり、約193～248nmが好ましいとされる紫外線放射線に露光する。好適な放射線源としては、水銀、水銀／キセノンおよびキセノンランプ、フッ化アルゴンおよびフッ化クリプトンレーザー、X線または電子線が挙げられる。この放射線が感放射線性酸発生剤によって吸収されることによって、露光部分に遊離酸を発生する。この遊離酸が、コポリマーを溶解抑制剤から溶解増強剤へと転化するコポリマーの酸不安定性ペンダント基の開裂に触媒作用を及ぼすことによって、露光されたレジスト組成物の水性塩基に対する溶解度が高くなる。このフィルムを露光した後に、再度このフィルムを約1分ほどの短い時間約90℃～150℃の高められた温度まで加熱することが好ましい。

#### 【0099】

第3の工程では、ポジ型階調像を好適な溶剤を用いて現像する。好適な溶剤としては水性塩基が挙げられ、水酸化テトラメチルアンモニウムまたはコリンの如き金属イオンを含有していない水性塩基が好ましい。本発明の組成物から、コントラストが高く、しかも側壁が真っ直ぐであるポジ型像が得られる。一義的に、本発明の組成物の溶解性は、単にコポリマーの組成を変更することによって変えることができる。

#### 【0100】

また、本発明は、本発明の方法によって製造される集積回路チップ、マルチチップモジュールまたは回路基板の如き集積回路アセンブリに関する。この集積回路アセンブリは、(a) 本発明のポジ型階調レジスト組成物を含むフィルムで基板を被覆する工程と、(2) このフィルムを像形成のために露光する工程と、(c) この像を現像して基板を露出する工程と、(d) 任意の公知の技法を用いて基板上の現像されたフィルム内に回路を形成する工程と、によって基板上に形成された回路からなる。

#### 【0101】

基板が露光された後に、この基板を、蒸着法、スパッタリング法、めっき法、化学蒸着法、またはレーザー誘導蒸着法の如き従来公知の技法を用いて導電性金属の如き導電性材料で被覆することによって、露光部分に回路パターンを形成することができる。このフィルムの表面を微粉碎処理して余分な導電性材料を除去することができる。回路の製造過程中に、誘電体材料を同様な手段で蒸着してもよい。ホウ素、燐またはヒ素の如き無機イオンは、p型またはn型ドープ回路トランジスタの製造過程において基板内に注入することができる。回路を製造する他の方法は、当業者らにとって公知である。

#### 【0102】

以下の実施例は、本発明のある組成物の製造方法およびその使用を詳しく説明したものである。詳細な製造方法は、前述のより大まかに説明された方法の範囲に該当するものであり、かつその方法を例示する役割を果たす。以下の実施例は説明の目的のためだけに提供されるものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0103】

##### 実施例1

ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール（50／50モル比）のコポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下17.6g（0.089モル）のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール、17.4g（0.089モル）のノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステルおよび80mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからニッケル触媒溶液（モノマー対触媒比200／1）を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.43g（0.895ミリモル）の $(C_6H_5)_2Ni(C_6F_5)_2$ をトルエン15ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後10mlのアセトン中に溶解した0.255gの1,2-シクロヘキサジエンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、アセトン中に添加してポリマーを沈殿せしめた。この沈殿ポリマーを濾過し、テトラヒドロフラン中に再溶解し

そしてアムバーリスト（登録商標）IR-131（ロームアンドハース）ポリスチレン／スルホン酸ベースの湿潤イオン交換樹脂で処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマー収量は15.3 g（44%）であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 47,000$ であり、 $M_w = 84,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在しないことを明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0104】

##### 実施例2

ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール（50／50モル比）のコポリマーからノルボルネン／ノルボルニルアルコールコポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下17.6 g（0.089モル）のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール、17.4 g（0.089モル）のノルボルネン $t$ -ブチルエステルおよび80 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.43 g（0.895ミリモル）の $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン15 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後10 mlのアセトン中に溶解した0.255 gの1,2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、メタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するため、沈澱したポリマーの1部を少量の脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は21.4 g（61%）であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさら

に特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 36,000$ であり、 $M_w = 68,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0105】

#### 実施例3

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(70／20／10モル比)のターポリマーからビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下11. 5 g (0. 061モル)のビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、3. 38 g (0. 017モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、1. 71 g (8. 7ミリモル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび40 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 211 g (0. 435ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 mlのアセトン中に溶解した0. 123 gの1, 2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、メタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15(ロームアンドハース)乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマー収量は16. 2 g (95%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子



量は $M_n = 45,000$ であり、 $M_w = 85,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0106】

##### 実施例4

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(60／30／10モル比)のターポリマーからビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下10. 25 g (0. 052モル)のビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、5. 07 g (0. 026モル)のノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル、1. 71 g (8. 7ミリモル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび40 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 211 g (0. 435ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5. 0 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 mlのアセトン中に溶解した0. 123 gの1, 2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、メタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15(ロームアンドハース)乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマー収量は15. 3 g (90%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマー

の分子量は $M_n=40,600$ であり、 $M_w=83,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0107】

##### 実施例5

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(50／40／10モル比)のターポリマーからビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下25. 1 g (0. 128モル)のビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、19. 88 g (0. 102モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、5. 02 g (0. 026モル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび40 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 620 g (1. 28ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 mlのアセトン中に溶解した0. 3636 gの1, 2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15(ロームアンドハース)乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は35. 9 g (72%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポ

リマーの分子量は $M_n=34,600$ であり、 $M_w=68,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0108】

##### 実施例6

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(50／35／15モル比)のターポリマーからビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下12.5g(0.638モル)のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、8.68g(0.045モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、3.76g(0.019モル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび40mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.301g(0.638ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5.0ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5mlのアセトン中に溶解した0.181gの1,2-シクロヘキサジジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15(ロームアンドハース)乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は20.00g(80%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。こ

のポリマーの分子量は $M_n=34,300$ であり、 $M_w=72,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1H$  NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0109】

##### 実施例7

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール (50／30／20モル比) のターポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下6. 5 g (0. 338モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、3. 86 g (0. 019モル) のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、2. 6 g (0. 013モル) のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび40 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 301 g (0. 638ミリモル) の $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6F_5)_2$ をトルエン5 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0. 181 g の1, 2-シクロヘキサジオリジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈澱したポリマーの1部を5 ml の脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 (ロームアンドハース) 乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。ポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は21. 23 g (85%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマ

一の分子量は $M_n=34,300$ であり、 $M_w=72,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0110】

#### 実施例8

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール (50／25／25モル比) のターポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下12.5 g (0.638モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、6.21 g (0.032モル) のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、6.28 g (0.032モル) のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび62 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.309 g (0.64ミリモル) の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5.0 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.182 g の1,2-シクロヘキサジオリジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 ml の脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空中で一晩乾燥した。ポリマー収量は16.6 g (66%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量

は $M_n=41,300$ であり、 $M_w=75,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0111】

#### 実施例9

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(50／25／25モル比)のターポリマーからビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下12. 5 g (0. 638モル)のビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、6. 21 g (0. 032モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、6. 28 g (0. 032モル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび62 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 309 g (0. 64ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5. 0 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 mlのアセトン中に溶解した0. 182 gの1, 2-シクロヘキサジオリジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空中で一晩乾燥した。ポリマー収量は16. 6 g (66%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量

は $M_n = 41,300$ であり、 $M_w = 75,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0112】

##### 実施例10

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(30/50/20モル比)のターポリマーからビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下4.85g(0.024モル)のビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、8.0g(0.041モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、3.23g(0.016モル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび30mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.199g(0.412ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン15ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5mlのアセトン中に溶解した0.117gの1,2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空下一晩乾燥した。ポリマーの全収量は9.7g(60%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量

は $M_n=31,300$ であり、 $M_w=65,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0113】

#### 実施例11

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンの $\alpha$ -ブチルエステル/トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール(40/40/20モル比)のターポリマーからビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネン $\alpha$ -ブチルエステル/ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下1.10g(6.65ミリモル)のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート、1.30g(6.7ミリモル)のノルボルネン $\alpha$ -ブチルエステルおよび0.60g(3.08ミリモル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.04g(0.083ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン7ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5mlのアセトン中に溶解した0.024gの1,2-シクロヘキサジジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5mlの脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15(ロームアンドハース)乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空下一晩乾燥した。ポリマーの全収量は0.72g(24%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は



$M_n = 19,000$ であり、 $M_w = 77,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0114】

#### 実施例12

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネンの  $t$ -ブチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール (70／20／10モル比) のターポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネン  $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下16.02 g (0.071モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート、3.97 g (0.02モル) のノルボルネン  $t$ -ブチルエステル、2.00 g (0.01モル) のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび55 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.247 g (0.51ミリモル) の  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  をトルエン5 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.145 g の1,2-シクロヘキサジオリジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈殿したポリマーの1部を5 ml の脱イオン水を伴ったテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は20.3 g (92%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は

$M_n = 19,000$ であり、 $M_w = 77,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0115】

#### 実施例13

ノルボルネンのエチルエステル／トリメチルシリル保護ノルボルニルアルコール（70／20／10モル比）のターポリマーからノルボルネンのエチルエステル／ノルボルニルアルコールコポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下16.05 g (0.02モル)のノルボルネンエチルエステル、18.96 g (0.097モル)のトリメチルシリル保護ノルボルニルアルコールおよび90 mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからニッケル触媒溶液（モノマー対触媒比200／1）を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.47 g (0.97ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 mlのアセトン中に溶解した0.275 gの1,2-シクロヘキサジジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、沈澱したポリマーの1部を5 mlの脱イオン水を伴うテトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は28.5 g (81%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 49,000$ であり、 $M_w = 80,000$ であることが観測された。IRはヒドロキシル基が存在することを明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

## 【0116】

## 実施例14

ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールコポリマーをコハク酸無水物を用いてノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／コハク酸モノ（ノルボルニルメチル）エステル（50／50モル比）コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の50ml丸底フラスコに、実施例2で得られたノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールコポリマー0.5gを入れ、次いで0.014g（0.14ミリモル）の無水コハク酸、10mlのテトラヒドロフランおよび4.2 $\mu$ l（0.028ミリモル）の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデクー7-エンを入れた。この混合物を3時間還流し次いでジメチルホルムアミド（DMF）で希釈しそして希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。ポリマーをIRおよびNMRで特徴づけた。ポリマーの分子量は $M_n = 49,000$ であり、 $M_w = 80,000$ であった。IRと $^1H$ の両方が酸官能性基の存在を示していた。

## 【0117】

## 実施例15

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーをコハク酸無水物を用いてビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／コハク酸モノ（ノルボルニルメチル）エステル（50／30／20モル比）コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の50ml丸底フラスコに、実施例7で得られたビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマー0.5gを入れ、次いで0.042g（0.14ミリモル）の無水コハク酸、10mlのテトラヒドロフランおよび57 $\mu$ l（0.379ミリモル）の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデクー7-エンを入れた

。この混合物を3時間還流し次いで冷却した。このポリマーを希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。ポリマーをIRおよびNMRで特徴づけた。IRはヒドロキシル官能性が酸官能性に変換したことを示していた。

#### 【0118】

##### 実施例16

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーをコハク酸無水物を用いてビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／コハク酸モノ（ノルボルニルメチル）エステル（50／40／10モル比）コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の50ml丸底フラスコに、実施例5で得られたビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマー0.5gを入れ、次いで0.73g（7.3ミリモル）の無水コハク酸、35mlのテトラヒドロフランおよび325 $\mu$ l（2.18ミリモル）の1.8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデクー7-エンを入れた。この混合物を3時間還流し次いで冷却し、テトラヒドロフランで希釈し、このポリマーを希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。ポリマーをIRおよびNMRでさらに特徴づけた。IRはヒドロキシル官能性が酸官能性に変換したことを示していた。

#### 【0119】

##### 実施例17

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーをコハク酸無水物を用いてビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル／コハク酸モノ（ノルボル

ニルメチル) エステル (50/35/15モル比) コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の250ml丸底フラスコに、実施例6で得られたビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル/ノルボルニルアルコールターポリマー16.6gを入れ、次いで1.58g (0.016ミリモル) の無水コハク酸、100mlのテトラヒドロフランおよび710 $\mu$ l (4.75ミリモル) の1.8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデクー7-エンを入れた。この混合物を3時間還流し次いで冷却し、テトラヒドロフランで冷却し、このポリマーを希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。この乾燥したポリマーをテトラヒドロフランに溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂で処理し、濾過し濃縮しそしてメタノール中へ沈澱せしめた。このポリマーをIR、NMRおよびGPCで特徴づけた。IRはヒドロキシル官能性が酸官能性に変換したことを明瞭に示していた。このポリマーの $M_n=32,000$ 、 $M_w=84,000$ と測定された。

#### 【0120】

##### 実施例18

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル/ノルボルニルアルコールターポリマーをコハク酸無水物を用いてビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル/コハク酸モノ (ノルボルニルメチル) エステル (50/25/25モル比) コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の250ml丸底フラスコに、実施例8で得られたビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル/ノルボルニルアルコールターポリマー14.5gを入れ、次いで0.83g (8.27ミリモル) の無水コハク酸、100mlのテトラヒドロフランおよび370 $\mu$ l (2.48ミリモル) の1.8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデクー7-エンを入れた。この混合物を3時間還流し次いで冷却し、ジメチルホルムアミドで冷却し

、このポリマーを希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。この乾燥したポリマーをテトラヒドロフランに溶解しそしてアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で処理し、濾過し濃縮しそしてメタノール中へ沈澱せしめた。このポリマーをIR、NMRおよびGPCで特徴づけた。IRはヒドロキシル官能性が酸官能性に変換したことを明瞭に示していた。このポリマーの $M_n = 43,000$ 、 $M_w = 86,000$ と測定された。

#### 【0121】

##### 実施例19

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマーをコハク酸無水物を用いてビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／コハク酸モノ（ノルボルニルメチル）エステル（50／25／25モル比）コポリマーに変換

還流コンデンサーおよび温度計を備えた、乾燥した3ツ口の250ml丸底フラスコに、実施例12で得られたビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネン $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルアルコールターポリマー16.0gを入れ、次いで2.0g（0.02モル）の無水コハク酸、100mlのテトラヒドロフランおよび897 $\mu$ l（6.0ミリモル）の1.8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデクー7-エンを入れた。この混合物を3時間還流し次いで冷却しそして希釈酢酸溶液中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、未反応の無水コハク酸を除去し、濾過しそして一晩真空下で乾燥した。この乾燥したポリマーをテトラヒドロフランに溶解しそしてアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で処理し、濾過し濃縮しそしてメタノール中へ沈澱せしめた。このポリマーをIR、NMRおよびGPCで特徴づけた。IRはヒドロキシル官能性が酸官能性に変換したことを明瞭に示していた。このポリマーの $M_n = 68,000$ 、 $M_w = 149,000$ と測定された。

#### 【0122】

## 実施例20

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネンの  $t$ -ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル (50／40／10モル比) のターポリマーからビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネンの  $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸ターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下14.00 g (0.063モル) のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート、9.70 g (0.05モル) のノルボルネン  $t$ -ブチルエステル、2.63 g (0.013モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび65 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が200／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.303 g (0.62ミリモル) の  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  をトルエン5 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.178 g の1,2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈澱したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてメタノール中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は13.4 g (51%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 33,000$ であり、 $M_w = 85,000$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

【0123】

## 実施例21

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル (50／50モル比) のコポリマーからビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート／ノルボルニルカルボン酸コポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下 1. 03 g (4. 6ミリモル) のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオギザレート、0. 962 g (4. 57ミリモル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルを添加し、次いで 5 ml のシクロヘキサンと 1 ml の酢酸エチルを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が 200／1 のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で 0. 022 g (0. 046ミリモル) の ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ) Ni ( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sub>2</sub> をトルエン 5 ml 中に添加して調製した。重合を 5 時間攪拌した後この溶液をメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。

#### 【0124】

トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈澱したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で 50℃で 5 時間処理した。ポリマーの全収量は 0. 64 g (32%) であった。このポリマーを GPC、IR および NMR を用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は  $M_n = 49,000$  であり、 $M_w = 142,000$  であることが観測された。IR は酸官能性の存在を明瞭に示していた。<sup>1</sup>H NMR によりこのポリマー組成は最初のモノマー供給比と非常に近いことを示していた。

#### 【0125】

#### 実施例 22

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの *t*-ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル (50／40／10モル比) のターポリマーからビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの *t*-ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸ターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下 21. 00 g (0. 11モル) のビシ



クロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、16.6 g (0.085 モル) のノルボルネン *t*-ブチルエステル、4.5 g (0.021 モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび430 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.038 g (2.14 ミリモル) の  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  をトルエン10 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.61 g の1,2-シクロヘキサジジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈澱したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濃縮しそして1N酢酸/メタノール中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は31 g (75%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 18,000$ であり、 $M_w = 36,000$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。<sup>1</sup>H NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0126】

#### 実施例23

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの *t*-ブチルエステル/ノルボルネンのトリメチルシリルエステル (40/40/20 モル比) のターポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの *t*-ブチルエステル/ノルボルニルカルボン酸ターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下17.94 g (0.191 モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、17

76 g (0.091モル) のノルボルネン *t*-ブチルエステル、9.6 g (0.046モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび288 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.108 g (2.28ミリモル) の  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  をトルエン10 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.65 g の1,2-シクロヘキサジオンジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈殿したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈殿せしめた。沈殿したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は29 g (64%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 17,000$ であり、 $M_w = 33,700$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0127】

#### 実施例24

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの *t*-ブチルエステル/ノルボルネンのトリメチルシリルエステル (50/25/25モル比) のターポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの *t*-ブチルエステル/ノルボルニルカルボン酸ターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下19.74 g (0.1モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、9.75 g (0.501モル) のノルボルネン *t*-ブチルエステル、10.56 g (0.

0.50モル)のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび253mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.973g (2.01ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン10ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後、このポリマー溶液をアムバーライト(登録商標)IRC-718(ロームアンドハース)イミド酢酸系キレート樹脂で処理し、アムバーリスト(登録商標)IR-15乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は27.6g(68%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n=19,000$ であり、 $M_w=41,700$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0128】

##### 実施例25

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル/ノルボルネンのトリメチルシリルエステル(50/35/15モル比)のターポリマーからビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル/ノルボルニルカルボン酸ターポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下21.34g(0.11モル)のビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、14.8g(0.076モル)のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、6.86g(0.033モル)のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび273mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.055g(2.17ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン10ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後、このポリマー溶液をアムバーラ

イト（登録商標）IRC-718キレート化樹脂で処理し、次いでアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は31.6g（74%）であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 19,000$ であり、 $M_w = 40,000$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1H$  NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0129】

##### 実施例26

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル／テトラシクロドデセンのエチルエステル（25／35／15／25モル比）のテトラポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸／テトラシクロドデセンのエチルエステルのテトラポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下10.68g（0.052モル）のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、12.64g（0.054モル）のテトラシクロドデセンのエチルエステル、14.08g（0.076モル）のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、6.86g（0.033モル）のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび110mlのトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.055g（2.17ミリモル）の $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6F_5)_2$ をトルエン10ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後、このポリマー溶液をアムバーライト（登録商標）IRC-718キレート化樹脂で処理し、次いでアムバーリスト（登録商標）IR-15乾燥イオン交換樹脂で50℃で5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。沈澱し

たポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は27.9 g (62%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 12,000$ であり、 $M_w = 26,000$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。<sup>1</sup>H NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0130】

#### 実施例27

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル／テトラシクロドデセンのエチルエステル (25/25/25/25モル比) のテトラポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸／テトラシクロドデセンのエチルエステルテトラポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下11.78 g (0.06モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、13.94 g (0.06モル) のテトラシクロドデセンのエチルエステル、11.66 g (0.06モル) のノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル、12.6 g (0.06モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび110 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.16 g (2.17ミリモル) の $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6F_5)_2$ をトルエン10 ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後、このポリマー溶液をアムバーライト (登録商標) IRC-718キレート化樹脂で処理し、次いでアムバーリスト (登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は26.1 g (52%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 12,000$ であり、 $M_w = 26,000$ で

あることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。<sup>1</sup>H NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0131】

#### 実施例28

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル／ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-メチルエチルオギザレート (30／30／30／10モル比) のテトラポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸／ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-メチルエチルオギザレートテトラポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下10. 31 g (0. 053モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、11. 78 g (0. 052モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-メチルエチルオギザレート、10. 21 g (0. 052モル) のノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル、3. 68 g (0. 017モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび110 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0. 849 g (1. 75ミリモル) の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン10 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後、このポリマー溶液をアムバーライト (登録商標) IRC-718キレート化樹脂で処理し、次いでアムバーリスト (登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は29. 1 g (81%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n = 25,000$ であり、 $M_w = 68,000$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。<sup>1</sup>H NMRはトリメチルシリル基が存在せずそし

てこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

# 【0132】

## 実施例29

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの *t*-ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル／ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルメチルエーテル (30／30／30／10モル比) のテトラポリマーからビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの *t*-ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸／ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルメチルエーテルテトラポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下 13. 11 g (0. 067モル) のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、9. 23 g (0. 067モル) のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルメチルエーテル、12. 98 g (0. 067モル) のノルボルネン *t*-ブチルエステル、4. 68 g (0. 022モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび 110 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が 100／1 のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で 1. 08 g (2. 23ミリモル) の  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  をトルエン 10 ml 中に添加して調製した。重合を 5 時間攪拌した後 10 ml のアセトン中に溶解した 0. 63 g の 1, 2-シクロヘキサジオリジオキシムの溶液を添加し Ni 触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈澱したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で 50℃で 5 時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーを濾過しそして真空中で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は 31. 7 g (79%) であった。このポリマーを GPC、IR および NMR を用いてさらに特徴づけた。このポリマーの

分子量は $M_n = 18,000$ であり、 $M_w = 35,700$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H NMR}$ はトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

### 【0133】

#### 実施例30

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルネンのトリメチルシリルエステル／ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エンのトリメチルシリルエステル (50／30／30／10モル比) のテトラポリマーからビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸／ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネートテトラポリマーの合成

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下20.99 g (0.107モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、2.01 g (0.021モル) のビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、12.47 g (0.064モル) のノルボルネン $t$ -ブチルエステル、4.5 g (0.021モル) のノルボルネンのトリメチルシリルエステルおよび110 ml のトルエンを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100／1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で1.03 g (2.14ミリモル) の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン10 ml 中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後5 ml のアセトン中に溶解した0.61 g の1,2-シクロヘキサジジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈澱するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈澱せしめた。トリメチルシリル保護基を除去するために、この沈澱したポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト (登録商標) IR-15 乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめ



た。沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は34.5 g (86%) であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n=20,000$ であり、 $M_w=46,700$ であることが観測された。IRは酸官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはトリメチルシリル基が存在せずそしてこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0134】

##### 実施例31

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／ノルボルニルカルボン酸 (50／25／25モル比) のターポリマーへのテトラヒドロピラニル保護基の導入

攪拌棒を含む50 mlのフラスコに窒素雰囲気下実施例24で得られたカルボン酸ターポリマー5 g、アムバーリスト (登録商標) IR-15乾燥イオン交換樹脂および15 mlのテトラヒドロフランを添加した。この反応溶液に室温でシリンジから8 mlのジヒドロピランを加えた。この溶液をゆっくりと5時間還流せしめた。得られたポリマー溶液を冷却し、濾過し濃縮しそしてヘキサン中に沈澱せしめた。この沈澱したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。得られた樹脂をIRで分析した。このポリマー中の酸官能性はエステル化反応が進行してテトラヒドロピラニルオキシカルボニル基を与えることが予期される。

#### 【0135】

##### 実施例32

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルカーボネート／ノルボルネンの $t$ -ブチルエステル／エンドナジック酸無水物 (50／40／10モル比) のターポリマーの合成および無水物官能性の脂肪族イミド官能性への後改質

攪拌棒を含むガラスビンに窒素雰囲気下1.56 g (7.95ミリモル) のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート、1264 g (0.054ミリモル) のテトラシクロドデセンのエチルエステル、1.23 g (6.36ミリモル) のノルボルネン $t$ -ブチルエステルおよび0.26 g (1.59ミリモル) の新たに乾燥したエンドナジック酸無水物を5 mlのト

ルエン中にを加えた。この反応溶液に室温でシリンジからモノマー対触媒比が100/1のニッケル触媒溶液を加えた。触媒溶液はドライボックス中で0.0383g (0.08ミリモル)の $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ をトルエン5ml中に添加して調製した。重合を5時間攪拌した後10mlのアセトン中に溶解した0.023gの1,2-シクロヘキサジオキシムの溶液を添加しNi触媒をキレート化した。このキレート化錯体は直ちに沈殿するのが観察された。この溶液を一晩攪拌し、濾過してキレート化錯体を除去しそして濾液を濃縮し、最後にメタノール中に添加してポリマーを沈殿せしめた。この沈殿ポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解しそしてアムバーリスト(登録商標)IR-15の乾燥イオン交換樹脂で50°Cで5時間処理した。得られたポリマー溶液を濾過し、濃縮しそしてヘキサン中に沈殿せしめた。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空下で一晩乾燥した。ポリマーの全収量は1.1g (36%)であった。このポリマーをGPC、IRおよびNMRを用いてさらに特徴づけた。このポリマーの分子量は $M_n=23,000$ であり、 $M_w=49,000$ であることが観測された。IRは酸無水物官能性の存在を明瞭に示していた。 $^1\text{H}$ NMRはこのポリマー組成が最初のモノマー供給比と非常に近いことを示した。

#### 【0136】

##### 実施例33

実施例32で得られたポリマーを、シクロヘキシルアミンの如き脂肪族アミンと反応させることによってアミック酸に後官能化せしめる。攪拌棒を備えた50mlのフラスコ中に窒素雰囲気下無水物含有ターポリマー1gとテトラヒドロフラン15mlを加える。この反応溶液に室温でシリンジにより5mlのシクロヘキシルアミンを添加する。この溶液を室温で5時間攪拌する。得られるポリマー溶液を冷却し、酢酸無水物、ピリジン混合物を用いて60°Cで化学的にイミド化しそしてメタノール中に沈殿させる。この沈殿したポリマーを濾過しそして真空下一晩乾燥させる。

#### 【0137】

##### 実施例34

4-ヒドロキシルベンジルアルコールのポリ(ノルボルネンメタノール-共-

ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル) (50/50モル比) との反応

攪拌棒を含む100mlの丸底フラスコに1.35gのコポリマーと20mlのTHFを添加する。ポリマーが溶解したとき、4-ヒドロキシベンジルアルコール(0.67g、5ミリモル)を加えた。この反応試剤を室温で10分間攪拌して完全に溶解させた。HLC(4滴)をこの溶液に加えた。反応を室温で20時間攪拌した。このポリマーを水中に沈殿させ、濾過しそして80℃で24時間真空オーブン中で乾燥することによって単離せしめた。得られたポリマーの収量は定量的であった。NMRとIRはポリマーにベンジル基が結合したことを確認した。

#### 【0138】

##### 実施例35

1-アダマンタンイソシアネートのポリ(ノルボルネンメタノール-共-ノルボルネンの $\epsilon$ -ブチルエステル) (50/50モル比) との反応

ポリ(ノルボルネンメタノール-共-ノルボルネン $\epsilon$ -ブチルエステル) (2g) と1-アダマンタンイソシアネート(1.4g)を100mlの丸底フラスコに加えた。固体をTHF(30ml)中に溶解しそしてフラスコは還流冷却器、攪拌棒および正窒素導入口を備えた。得られる明澄な無色溶液は5時間還流された。次いでフラスコを室温まで冷却し、内容物を水(200ml)中に沈殿させ、濾過しそして真空中で24時間乾燥した。収量=2.66g。

#### 【0139】

以下の実施例は数多くの像形成性要素が多環式主鎖に対するペンダントカルボン酸基の後官能化付加によって改善されることを示している。レジスト調合物は次のとおり調製された。例示ポリマーと光酸発生剤をキャストリング溶媒のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に溶解せしめた。この調合物をシリコンウエハー上に被覆せしめそして130℃で1分間ベークした。この被覆ウエハーに、次いでISIArFマイクロステップ0.6NA中で193nmでバイナリーマスクを介して露光した。露光後、ウエハーを150℃で1分間ベークしそして0.21Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド(TMAH)溶液で20秒間現像した。

## 【0140】

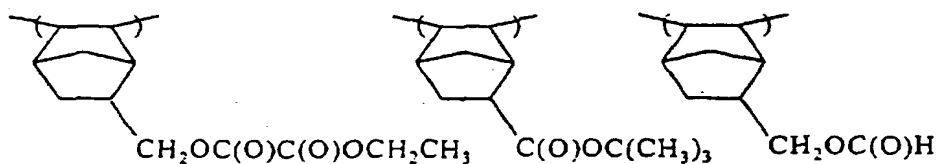
## 実施例36

レジスト組成物および被覆ウエハは、カルボン酸基を含まないコポリマーのための最初のベークの温度が150℃であったこと以外は、上記したとおりに製造した。後官能化によって導入されたカルボン酸基を含む像形成および現像されたホトレジストポリマーのSEM顕微鏡写真を、カルボン酸を含む基を含有しないホトレジストポリマーのSEM顕微鏡写真と比較した。カルボン酸含有ポリマーは、ペンダントオギザレート／*t*-ブチルエステル／酸基のモル%が50／40／10である繰返し単位を含む、実施例20で得られたターポリマーであった。このターポリマーは次のとおり表される。

オギザレート／*t*-ブチルエステル／カルボン酸含有ターポリマー50／40／10

## 【0141】

## 【化58】



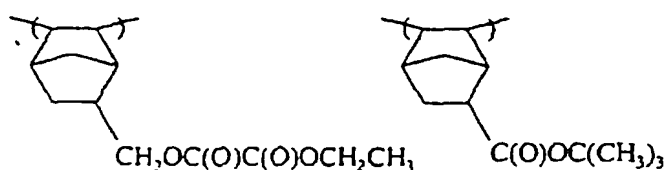
## 【0142】

カルボン酸官能性を持たないポリマーは、ペンダントオギザレート／*t*-ブチルエステル基のモル%が50／50である繰返し単位を含むコポリマーであった。このポリマーは下記のとおり表される。

オギザレート／*t*-ブチルエステルコポリマー50／50

## 【0143】

## 【化59】



## 【0144】

図1に示すとおり、0.15ミクロンの特徴サイズで像形成された50/40/10レジスタターポリマーはきれいな現像と鋭利な解像度を示している。図2に示すとおり、これと際立つ対比で、比較的高い0.3ミクロンの特徴サイズで50/50コポリマーは露光された領域の大きな領域に見られるスカムがある非常に粗雑な現像を示している。

## 【0145】

## 実施例37

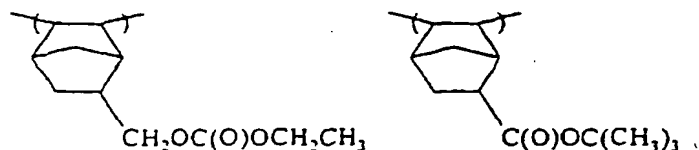
この実施例では、ペンダントカーボネート基およびペンダント $t$ -ブチルエステル基(50/50モル%)を持つ繰返し単位を含むカルボン酸官能性を持たないコポリマーが、ペンダントカーボネート/ $t$ -ブチルエステル/カルボン酸基のモル%が50/50/20および40/40/20である繰返し単位を含むターポリマーと比較された。ポリマーの像形成性実験および接触角測定は次のとおりに行われた。これらのポリマーは下記のとおり表される。

## 【0146】

カーボネート/ $t$ -ブチルエステルコポリマー50/50

## 【0147】

## 【化60】

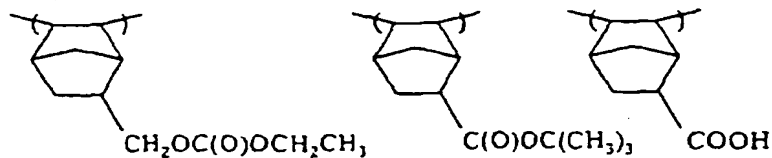


## 【0148】

カーボネート/ $t$ -ブチルエステル/カルボン酸含有ターポリマー50/40/10および40/40/20

【0149】

【化61】



【0150】

ポリマー主鎖中にカルボン酸官能性を後官能化で導入することにより、ポリマーの解像度および親水性が制御できる。各ポリマーの表面と水滴との間の接触角が測定され、下記表に報告されている。接触角はポリマーの親水性の良好な指針である。

接触角は下記のとおり決定された。

ポリマーをPGMEAに溶解し次いで0.45ミクロンテフロン（登録商標）膜で濾過した。濾過された溶液をきれいなシリコンウエハー上にスピコートし、140℃で2分間ベークしてフィルムを乾燥した。

【0151】

被覆ウエハーをAST製造品VCAビデオ接触角ゴニオメーター上に設置した。ポリマーフィルムの表面に対する水滴プロファイルのタンジェント角度がそれで測定される。純水（2μl）が高精度シリンジポンプを用いて被覆ウエハーの表面上に供給された。水滴接触角が被覆ウエハー表面上に水滴を置いて2～3秒内で測定された。正確を期するため各サンプルについて2度の試験を行った。

【0152】

【表1】

ポリマー組成 カーボネート／t- ブチルエステル／酸	酸官能性を含む繰返 し単位のモル％	接触角	ポリマー 実施例
50／50／0	0	78°	—
50／40／10	10	74°	22
40／40／20	20	69°	23

【0153】

接触角はリソグラフィー工程中の非常に増大された湿潤性の観測とよく関係していた。接触角が低くなるほど、ポリマーの親水性はよくなった。

#### 【0154】

これらのポリマーはレジスト組成物へ調合されそして上記した如く像形成される。像形成実験の結果は、カルボン酸官能性の後官能化での導入がリソグラフィー性能に多大な衝撃を与えることを示した。50/50コポリマー（カルボン酸官能性を含まない）は高水準のスカム、接着損失および貧弱な像形成を示した。0.45ミクロンよりも小さい像は得られなかった（図は示していない）。カルボン酸含有基の加入によって（すなわち、実施例22の50/40/10ポリマー）、特徴サイズのかなりの低下が可能となった。図3および4にはそれぞれ、実施例22のポリマーのピッチが0.15ミクロンの1:1像のSEM顕微鏡写真およびピッチが0.12ミクロンの2:1像のSEM顕微鏡写真が示されている。ピッチとは、特徴ライン間の空間対特徴ラインの幅の比である。これらの図に示されているとおり、よく規定された、明瞭な像がプリントされている。

#### 【0155】

さらに多くのカルボン酸含有基を付加すると（すなわち実施例23の40/40/20ポリマー）、像は一層改善される。図5に示されるとおり（1:1ピッチの0.16ミクロン特徴サイズ）、この特徴プロファイルは一層鋭利となりそして特徴の底は一層きれいになっていた（スカムがより少ない）。図6は（3:1ピッチの0.10ミクロン特徴サイズ）、さらに小さな特徴サイズでも容易にプリントされている。

#### 【0156】

これらの実施例は、カルボン酸含有基を後官能化で導入することによってもたらされる増加した親水性が像形成能を、特徴サイズおよびプロファイル美の両方において、幅広く増大させることを示している。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

50/50オギザレート/トープチルエステルレジストポリマーのプリント像の0.30ミクロン特徴（フィーチャー）解像度での走査電子顕微鏡写真である

## 【図2】

カルボン酸ペンダント官能基を有する繰返し単位を10モル%含有する本発明のレジストポリマーのプリント像の0.30ミクロンフィーチャー解像度での走査電子顕微鏡写真である。

## 【図3】

カルボン酸ペンダント官能基を有する繰返し単位を10モル%含有する本発明のレジストポリマーのプリント像の0.15ミクロンフィーチャー解像度および1:1のピッチでの走査電子顕微鏡写真である。

## 【図4】

カルボン酸ペンダント官能基を有する繰返し単位を10モル%含有する本発明のレジストポリマーのプリント像の0.12ミクロンフィーチャー解像度および2:1のピッチでの走査電子顕微鏡写真である。

## 【図5】

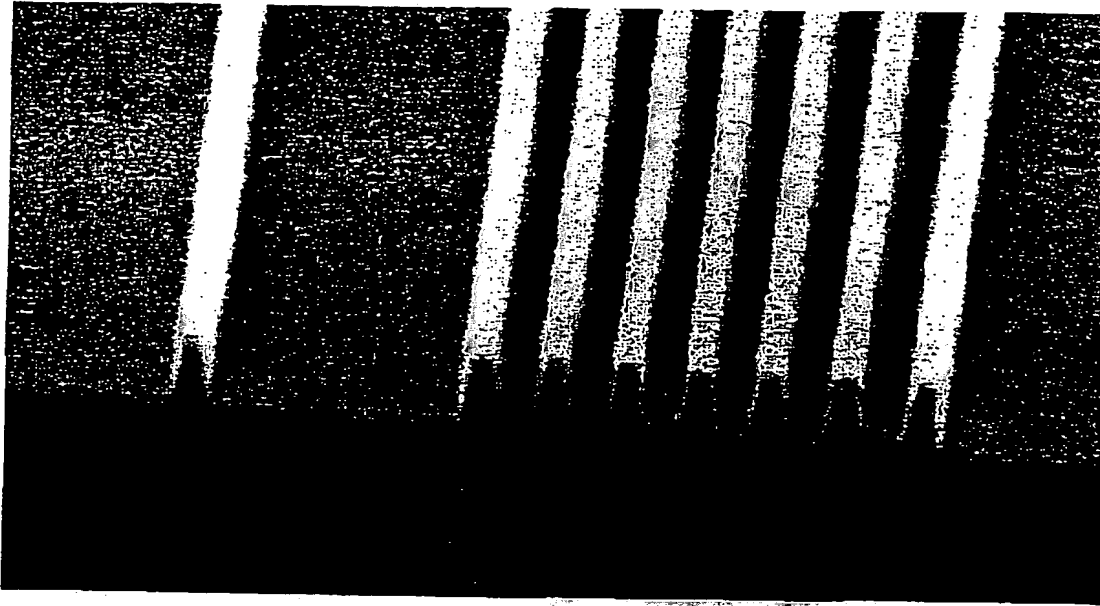
カルボン酸ペンダント官能基を有する繰返し単位を20モル%含有する本発明のレジストポリマーのプリント像の0.16ミクロンフィーチャー解像度および1:1のピッチでの走査電子顕微鏡写真である。

## 【図6】

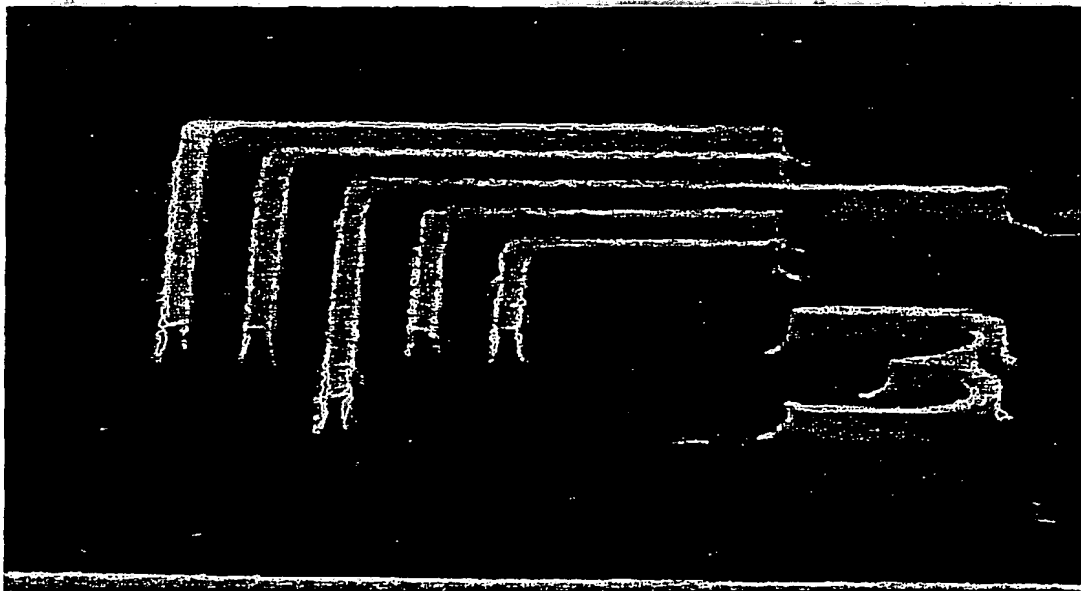
カルボン酸ペンダント官能基を有する繰返し単位を20モル%含有する本発明のレジストポリマーのプリント像の0.10ミクロンフィーチャー解像度および3:1のピッチでの走査電子顕微鏡写真である。



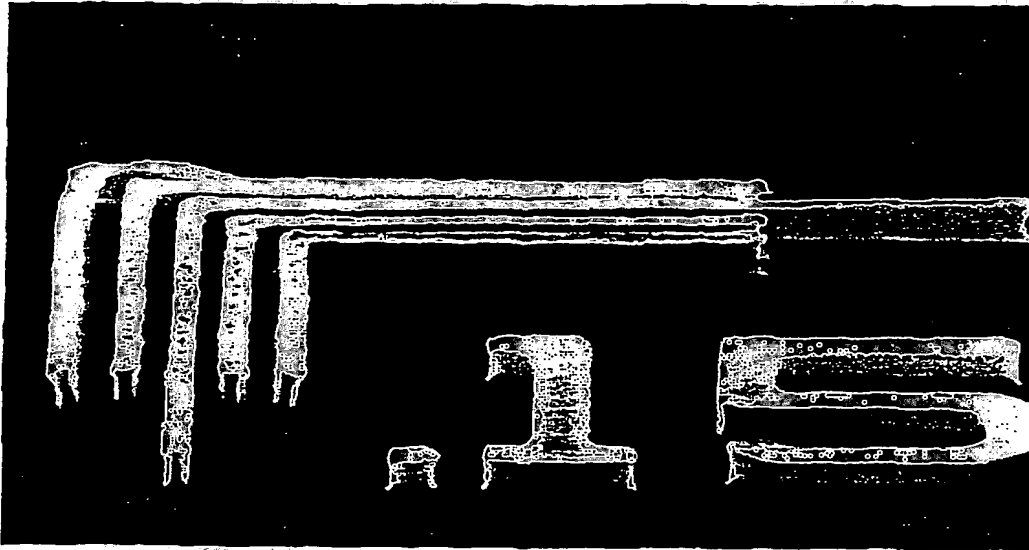
【図1】



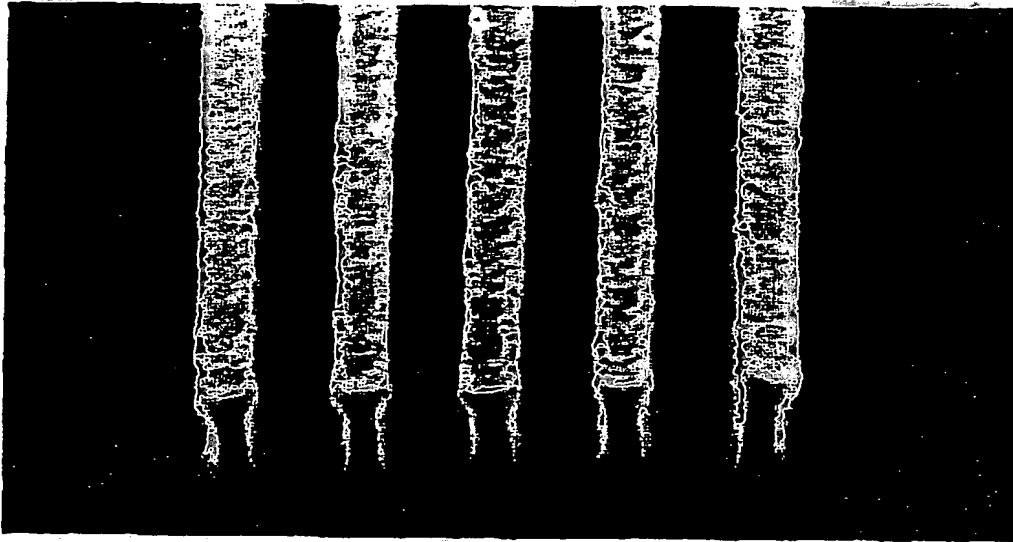
【図2】



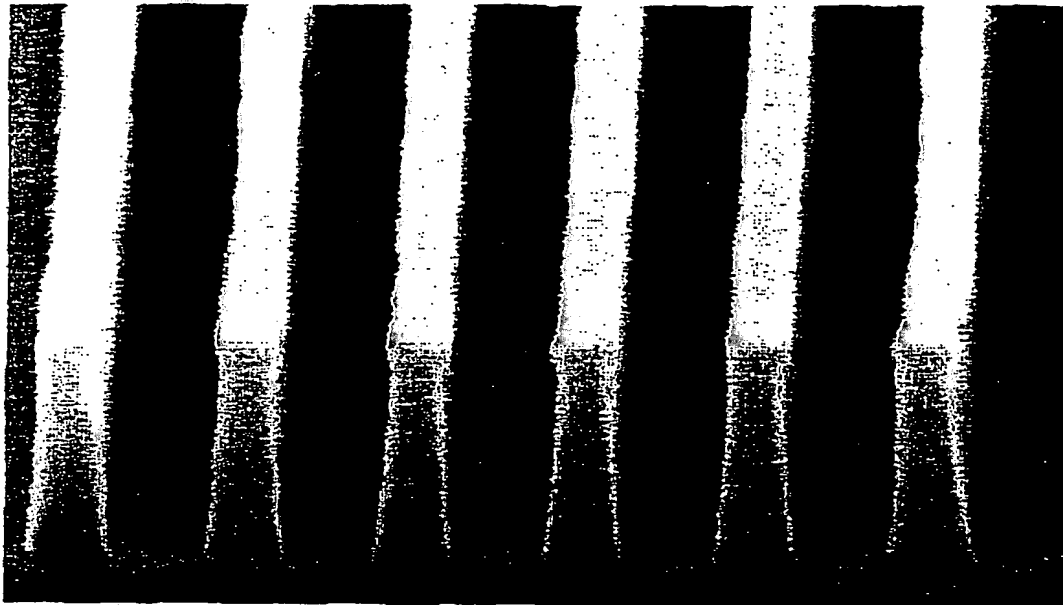
【図3】



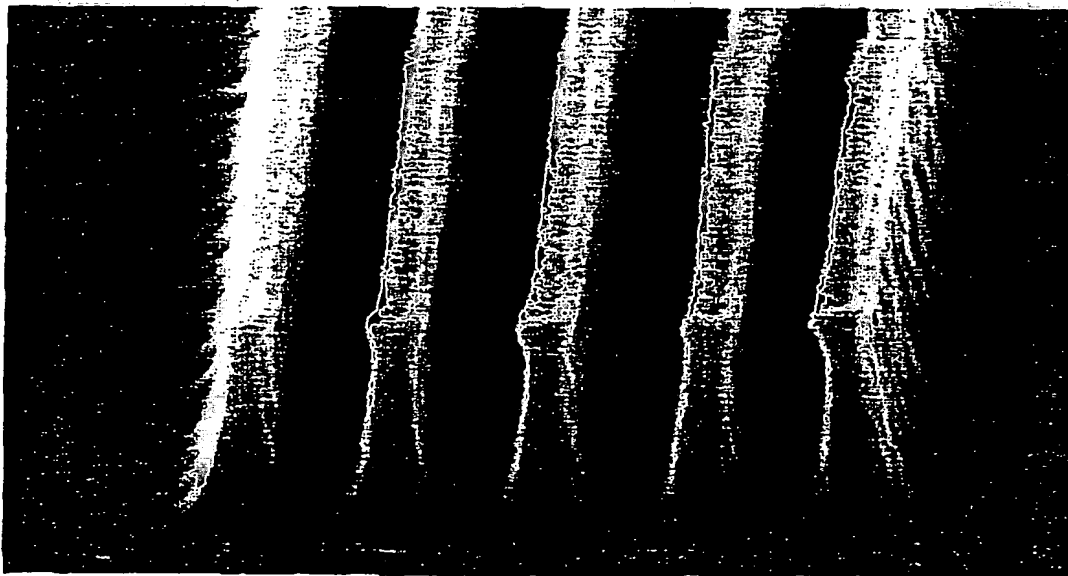
【図4】



【図5】



【図6】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 99/03771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G61/08 G03F7/038 G03F7/075		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 33198 A (GOODRICH CO B F) 12 September 1997	1
Y	see claims 1,2; example 10	2
A	EP 0 789 278 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 13 August 1997	1
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 182 (P-376), 27 July 1985 & JP 60 052845 A (NIPPON GOSEI GOMU KK), 26 March 1985 see abstract	2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" documents member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 1999		Date of mailing of the international search report 21/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 6818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 apo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Devriese, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 99/03771

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9733198	A	12-09-1997	AU 2327297 A	22-09-1997
			EP 0885405 A	23-12-1998
EP 0789278	A	13-08-1997	JP 10111569 A	28-04-1998

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 サイクマル・ジャヤラマン  
アメリカ合衆国 オハイオ州 44087 ツ  
インズバーグ、ダロウ・パーク・ドライブ  
9931、アパートメント 211エム

(72) 発明者 ジョージ・エム・ベネディクト  
アメリカ合衆国 オハイオ州 44139 ソ  
ロン、ディア・ラン 37168

(72) 発明者 ラリー・エフ・ローデス  
アメリカ合衆国 オハイオ州 44224 シ  
ルバーレイク、ビンセント・ロード 3036

(72) 発明者 リチャード・ヴィカリ  
アメリカ合衆国 オハイオ州 44136 ス  
トロングスビル、ハンチントン・パーク・  
ドライブ 9937

(72) 発明者 ロバート・ディ・アレン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95120 サン・ホセ、カレ・デ・コネジョ  
6186

(72) 発明者 リチャード・エイ・ディピエトロ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95120 サン・ホセ、マウント・ホリー・  
ドライブ 6682

(72) 発明者 ラトナム・ソーリヤクマラン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95120 サン・ホセ、ブライアー・ラン  
チ・レーン 711

(72) 発明者 トーマス・ワロウ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
94587 ユニオン・シティ、ロイヤル・ア  
ン・ドライブ 2656

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
BJ10 CB08 CB34 CB41 CB45  
4J100 AR09P AR09R AR11P AR11Q  
BA03H BA03P BA12P BA14H  
BA15H BA16H BA16P BA20H  
BA20P BA20Q BA22R BA34H  
BA38H BA40H BA56H BA76P  
BC43P BC53H BC55P BC66H  
CA04 CA05 CA31 FA08 HA08  
HA45 HA61 JA38